SÉRIE A
N° D'ORDRE
299

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Paul RIGNY

PREMIÈRE THÈSE

"Contribution à l'étude de la relaxation des fluors dans les hexafluorures non magnétiques"

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL — Président

BARCHEWITZ
ABRAGAM
FREJACQUES
SOLOMON
} Examinateurs

SÉRIE A
N° D'ORDRE
299

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Paul RIGNY

PREMIÈRE THÈSE

"Contribution à l'étude de la relaxation des fluors dans les hexafluorures non magnétiques"

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Décembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. FRIEDEL — Président

BARCHEWITZ
ABRAGAM
FREJACQUES
SOLOMON
— Examinateurs

UNIVERSITE DE PARIS - FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM.	PRENANT	T	Anatomie & histologie comparée
	GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T	Chimie organique
	WYART	T	Minéralogie & cristallographie
	TEISSIER	T	Zoologie
	AUGER	T	Physique quantique & relativité
	MONNIER	T	Physiologie générale
	PIVETEAU	T	Paléontologie
	ROCARD	T	Physique E.N.S.
	CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T	Chimie générale
	N...	T	Géométrie supérieure
	COULOMB	T	Physique du globe
Mlle	COUSIN	T	Biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T	Chimie minérale
	BOCQUET	T	Zoologie
	KASTLER	T	Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T	Génétique
	GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.		Recherches physiques
	THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
	MORAND	T	Physique enseignement
	SOLEILLET	T	Physique CPEM
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T	Zoologie
	QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T	Embryologie
	EICHHORN	T	Botanique
	DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie physique
MM.	THELLIER	T	Physique du globe
	PONCIN	T	Mécanique générale
	DUBREIL	T	Arithmétique & théorie des nombres
	QUELET	T	Chimie organique
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
	JUNG	T	Géologie
	TRILLAT	T	Microscopie & diffraction électronique
	WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T	Théorie physique
	AMIEL	T	Chimie générale
	HOCART	T	Minéralogie & cristallographie
	J.P. MATHIEU	T	Physique optique
	COUTEAUX	T	Cytologie
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions & topologie
	FELDMANN	T	Biologie végétale marine
	JOST	T	Physiologie comparée
	FORTET	T	Calcul des probabilités & physique mathématiques
	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
	CHOUARD	T	Physiologie végétale
	MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T	Analyse supérieure
	NORMANT	T	Synthèse organique
	BENARD	T	Chimie appliquée
	DUGUE	T	Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T	Théories chimiques
	CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T	Anatomie & histologie comparées
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
	FRANÇON	T	Physique SPCN
	GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
	DODEMENT	T	Mathématiques MGP
	PISOT	T	Technique mathématique de la physique
	ROCH	T	Géologie
	SCHATZMANN	T	Astrophysique
	TERMIER	T	Géologie générale
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
	LENNUIER	T	Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique
MM.	DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique
	BRUSSET	T	Chimie systématique
M.	LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique
MM.	HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
	PANNETIER	T	Chimie générale I
	BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
	COTTE	T	Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
	LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
	OLMER	T	Energétique générale
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
	BROSSEL	T	Physique atomique
	BUSER	T	Physiologie comparée
	CAMUS	T	Physiologie végétale
	CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
	POSSOMPES	T	Zoologie
	PULLMANN	T	Chimie quantique
	TEILLAC	T	Physique nucléaire & radio-activité
	VILLE	T	Econométrie
	WILLEMART	T	Chimie CPEM
	FREYMANN	T	Recherches physiques
	ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T	Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique & théorie des groupes
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
	LUCAS G.	T	Géologie
	ALLARD	T	Chimie physique
	BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
	BRICARD	T	Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
MM.	JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
	MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
Mlle	QUINTIN	T	Electrochimie
MM.	MONOD	T	Chimie du métabolisme
	DE POSSEL	T	Analyse numérique
	CHARLOT	T	Chimie analytique
	CHATELET	T	Chimie CPEM
	MATTLER	T	Physique SPCN
	BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique & mécanique physique
MM.	FRANC	T	Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
	ACHER	T	Chimie biologie
	BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
	BEAUMONT		Biologie animale SPCN
	BLAMONT		Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T	Botanique
	CURIE D.		Physique MGP
	DURAND DELGA	T	Géologie
	HELLER	T	Physiologie végétale
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T	Géologie SPCN
	MAGNAN		Physique électricité
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mlle	FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique & mécanique céleste
Mlle	VEIL	T	Physiologie générale
MM.	LWOFF	T	Microbiologie
	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique & expérim.
	CABANNES	T	Mécanique générale
	CAIRE	T	Géographie physique & géologie dynamique
	COMOLET		Mécanique des fluides
	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
	HOUILLON		Biologie animale CPEM
	OLIVIER		Anthropologie
	SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
	THIRY	T	Mécanique céleste
	ABELES	T	Physique SPCN
	AMAT	T	Thermodynamique
	AUBOIN	T	Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radio-activité
M.	BOUGIS		Biologie végétale Marine Villefranche s/Mer
MM.	RIGAUDY	T	Chimie SPCN
	COLLONGUES		Chimie CPEM
	DUBERT		Biochimie
	NOZIERES		Physique générale
	CADIOT		Chimie organique
	IVANOFF		Océanographie physique
	FRANÇOIS		Zoologie
	TALBOT		Génie chimique
Mme	NOUGAREDE		Botanique
MM.	BRUHAT	T	Mathématiques MPC
	FOURNET		Electricité générale
	DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
	FURON	T	Géologie SPCN
Mme	GANS	T	Génétique
MM.	GENEVES		Biologie végétale CPEM
	HUPE	T	Pétrographie
	HOLLANDE	T	Biologie générale
	LIONS	T	Analyse numérique
	MAITTE	T	Chimie organique
	NICOLAS		Géologie appliquée
	PANIGEL		Biologie générale
	RAVIER	T	Pétrographie
	MOREL F.	T	Physiologie comparée
	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
	ROUBINE		Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T	Electronique
	HERVE	T	Théories physiques
Mme	PECKER-WIMEL	T	Mathématiques
MM.	BALKANSKI	T	Astrophysique
	LE CORRE		Physique M.P.C.
	NATAF	T	Electricité
	ECHALIER	T	Physique nucléaire & radio-activité
	BARRAUD		Biologie animale CPEM
	DARS	T	Physique CPEM
	CAMEFORT		Géologie structurale & appliquée
	VICHNIEWSKY	T	Botanique (agrégation)
	SIGWALT	T	Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	T	Chimie SPCN
	BARUCH		Electronique
	ARNOUS		Physique propédeutique
	SLONIMSKI	T	Physique théorique
	MALLIAVIN		Génétique
	GAUDEMAR	T	Mathématiques propédeutique
	BROUSSE		Chimie propédeutique
	ROSCH	T	Mécanique théorique
	GUY	T	Astronomie
	LAZARD		Physique expérimentale
	MOREL P.		Mathématiques MPC
	ARSAC		Physique MPC
	LEFEBVRE		Programmation
	BOK		Chimie MPC
	CHAVEVILLE		Physique propédeutique
	BENOIT		Biochimie
	RIO		Physique CPEM
	JAUZEIN		Chimie CPEM
	PREVOST G.		Géologie ENS
	FAVARD P.		Biologie végétale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON		Biologie animale CPEM
Mlle	FICINI		Evolution des êtres organisés
MM.	LEQUEUX		Chimie CPEM
	COHEN TANNOUDJI		Astronomie
	TAVERNIER		Physique atomique
	DURAND Michel		Physique CPEM
	PASCAUD		Biologie animale SPCN
Mme	PETIT		Physiologie
MM.	CAGNAC		Biologie animale CPEM
	FALK-VAIRANT		Physique agrégation
	KRASNER	T	Physique nucléaire
	BENZECRI	T	Mathématiques
	VINH MAU	T	Statistiques
	DUQUESNES		Physique M.G.P.
	SCHUTZENBERGER		Physique CPEM
	TREMILLON		Programmation
	FAYARD		Chimie MPC
	BUVET		Chimie MPC
	AUTHIER		Chimie CPEM
	PICINBONO		Physique MPC
	BONNEFILLE	T	Physique CPEM
Mme	PUISEUX DAO		Electrotechnique
			Biologie végétale

UNIVERSITE DE PARIS - FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM.	MANGENOT G.	T	Biologie végétale
	JACQUINOT P.	T	Optique
	GUINIER A.	T	Electricité & physique des solides
	GRIVET P.	T	Electronique
	BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
	L'HERITIER P.	T	Génétique des virus
	LEMEE G.	T	Ecologie végétale
	MOYSE A.	T	Physiologie végétale
	DODE M.	T	Chimie thermodynamique
	DENY J.	T	Mathématiques
	RIVIERE A.	T	Géologie générale & sédimentologie
	MICHEL A.	T	Chimie minérale
	MAY R.	T	Anatomie comparée
	DELANGE H.	T	Mathématiques
	CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale
	LACOMBE P.	T	Métallurgie
	BENOIT P.	T	Physiologie générale
	GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN
	NERON A.	T	Mathématiques
	NOZERAN R.	T	Botanique approfondie
	CASTAING R.	T	Thermodynamique
	ELLENBERGER F.	T	Géologie structurale
	LEDERER E.	T	Chimie biologique
	RIZET J.	T	Génétique
	LENDER T.	T	Biologie animale SPCN
	POITOU G.	T	Mathématiques
	FREON P.	T	Chimie organique
	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
	BRUNN Jan	T	Géologie historique
	JEAN M.	T	Physique nucléaire
MM.	BERGERARD J.	T	Zoologie
	ROGER J.	T	Paléontologie
	LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
	LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
	JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique
	ARNULF A.	T	Optique
	ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
	MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
	MAZET R.	T	Mécanique générale
	DAVID Serge	T	Chimie agrégation
	GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
	LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
	KOURGANOFF	T	Astronomie
	ARNOULT P.	T	Physique électronique
	KAHANE J.P.	T	Mathématiques
	BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme	ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
MM.	BERTEIN F.	T	Electronique
	MALGRANGE B.	T	Mathématiques
	CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
	FRIEDEL J.	T	Physique des solides
	CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
	MEYER P.	T	Physique théorique & atomique
	LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
	CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
	DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
	CERF J.	T	Mathématiques
	D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
	SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
	DE GENNES P.	T	Physique des solides
Mme	MARTY N.		Physique propédeutique
MM.	GOURDIN M.		Physique théorique
	PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
	GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
	RIOU M.		Physique nucléaire
	BROUSSE R.		Géologie S.P.C.N.
	LIORET C.		Physiologie végétale
	CLAUSER H.		Chimie biologique
	JANCOVICI B.		Physique atomique
	LURCAT J.		Physique propédeutique
	LE BERRE J.		Entomologie
	LAVOREL J.		Biophysique
	PERIO P.		Physique propédeutique
	FETIZON M.		Stéréochimie
	CHEMLA M.		Chimie des isotopes
	MAZIERES C.		Chimie SPCN
	VILKAS M.		Chimie C.P.E.M.
	BLANDIN A.		Physique des solides
	BRUN G.		Génétique
	MERCOUROFF		Physique agrégation
	ANDRE J.		Microscopie électronique
	CHEVALLIER F.		Physiologie animale
Mlle	MARCOU		Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM.	BOURDU R.		Physiologie végétale
	BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM
Mlle	LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
Mme	LAMBERT		Physique C.P.E.M.
MM.	BIZOT J.C.		Physique M.P.C.
	GUIRAUD J.P.		Mécanique
	LABOUESSE B.		Chimie SPCN

UNIV. LEIDEN BIBL.

REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur FRIEDEL a porté un intérêt constant à mes recherches dont il a suivi la progression ; il m'est agréable de pouvoir le remercier ici pour les nombreux entretiens que j'ai eus avec lui à ce sujet.

Ce travail aurait certainement été différent sans l'efficace direction de Monsieur SOLOMON, auquel je tiens à exprimer toute ma gratitude. J'ai toujours trouvé auprès de lui et auprès de tous les membres de son laboratoire, des conseils précieux, et j'ai pu profiter de son expérience sans limites de la résonance magnétique, et de ses raisonnements intuitifs et rigoureux.

Cette étude a été effectuée au Département de Physico-Chimie du Commissariat à l'Energie Atomique à Saclay. C'est un plaisir pour moi de remercier Monsieur FREJACQUES, Chef du Département et Monsieur PLURIEN pour les très fréquentes discussions que nous avons eues au sujet de ce travail et qui m'ont toujours été très profitables. Je voudrais également les remercier d'avoir mis toutes facilités matérielles à ma disposition pour équiper le laboratoire de résonance magnétique nucléaire.

J'aimerais aussi remercier mes collègues Messieurs DUPUIS, BOUGON et CHATELET, pour des discussions sympathiques à l'occasion de ce travail, et particulièrement Monsieur COSTE pour sa collaboration indispensable dans le travail d'électronique.

J'ai bénéficié de contacts amicaux et fructueux avec le Groupe de Résonance Magnétique du Service de Physique du Solide de Saclay, en particulier avec Messieurs WINTER et GOLDMAN, ainsi qu'avec le Groupe de Monsieur BLINC à l'Institut Stefan de Ljubljana, qui a effectué les premières expériences de résonance sur UF_6 et continué par la suite, des expériences voisines des miennes.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PREAMBULE 7

CHAPITRE I - INTRODUCTION 9

A - Structure des hexafluorures 9

I - Les hexafluorures 9
II - Structure de la molécule 12
III - Structure électronique 17

B - Méthodes expérimentales 17

I - Méthodes d'irradiation prolongée 18
II - Méthodes d'irradiation pulsée 19

CHAPITRE II - ETUDE DES HEXAFLUORURES SOLIDES 23

A - Spectre de résonance des fluors dans UF_6 solide 23

I - Etude de l'absorption à basse température 23
II - Etude de l'absorption à haute température 27

B - Relaxation longitudinale dans UF_6 solide 29

I - Mécanisme de relaxation 31
II - Théorie 33
III - Résultats 35

C - Relaxation spins-réseau en champ radiofréquence intense, dans MoF_6 solide 36

I - Théorie 36
II - Résultats 38

D - Conclusion 42

CHAPITRE III - ETUDE DES HEXAFLUORURES LIQUIDES 45

A - Relaxation des fluors dans MoF_6, WF_6 et UF_6 liquides 45

I - Mécanisme de relaxation 45
II - L'interaction spin-rotation 47
III - Relaxation par l'interaction spin-rotation 49

B - Mouvements moléculaires dans MoF_6, WF_6 et UF_6 liquides 50

I - Théorie 51
II - Description des mouvements moléculaires 52
III - Les coefficients de friction 57

Pages

C - Conclusion 58

CONCLUSION GENERALE 61

APPENDICE I - Résonance et relaxation nucléaires 65

APPENDICE II - Relaxation spins-réseau en champ radiofréquence intense 71

APPENDICE III - Calcul des fonctions de corrélation 75

PRÉAMBULE

Dans les cristaux moléculaires, de molécules non polaires, la cohésion est due aux interactions de Van der Waals. Les molécules retiennent leur identité, et les faibles forces qui les relient sont aisément rompues, donnant lieu à des mouvements moléculaires. L'étude de ces mouvements renseigne inversement sur les forces de Van der Waals, qui sont peut être les moins bien connues des forces de liaisons chimiques. Les méthodes de la résonance et de la relaxation nucléaires sont très bien adaptées à l'étude des mouvements moléculaires. La fréquence de Larmor de noyaux de fluors par exemple, est 40 MHz dans un champ magnétique de 10 Kgauss, et les largeurs de raies dans les solides, exprimées en unité de fréquence sont de l'ordre de quelques kilocycles. Ce sont donc des mouvements lents que nous pouvons étudier par ces méthodes, leur fréquence pouvant aller du kilocycle à quelques mégacycles.

Nous présentons ici une étude des mouvements moléculaires dans les hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium par les techniques de la résonance et de la relaxation nucléaires. Les propriétés des hexafluorures, vues par d'autres méthodes sont exposées dans le premier Chapitre. Les molécules d'hexafluorure sont symétriques en phase vapeur, mais les cristaux n'ont pourtant qu'une faible symétrie. On précise également dans le premier Chapitre, ce que l'on peut atteindre par la résonance et la relaxation nucléaires et avec quelles méthodes expérimentales.

Les propriétés d'un échantillon liquide ou solide vis-à-vis de la résonance ou de la relaxation nucléaires sont très différentes. Dans les solides elles sont dominées par la présence d'une importante interaction dipolaire entre les spins nucléaires et, dans les hexafluorures, par un déplacement chimique anisotrope qui est du même ordre de grandeur. Les études sur les solides font l'objet du second Chapitre. L'analyse des formes de raies permet de mettre en évidence un mouvement lent des molécules et d'en trouver un modèle. L'existence de ce mouvement sera confirmée et ses paramètres seront précisés par la mesure du temps de relaxation T_1. L'analyse de la relaxation spins-réseau en champ radiofréquence intense est comprise depuis peu grâce au concept de température de spins dans le référentiel tournant ; elle permet de préciser le degré de corrélation qui existe entre les mouvements de molécules voisines.

Dans les liquides, au contraire, où des mouvements moléculaires très rapides existent, les interactions dipolaires entre les spins sont moyennées à zéro. Par ailleurs l'interaction entre les spins et le champ magnétique interne dû à la rotation des molécules devient importante, et dans les hexafluorures, fournit même le principal mécanisme de relaxation. Munis des valeurs de T_1, qui sont donc reliées aux mouvements de rotation et des valeurs des coefficients de diffusion des molécules, mesurés par résonance magnétique, nous pourrons alors donner une description des mouvements des molécules dans les hexafluorures liquides. Cette étude des hexafluorures liquides fera l'objet du troisième Chapitre.

CHAPITRE I
INTRODUCTION

A - STRUCTURE DES HEXAFLUORURES

I - LES HEXAFLUORURES

Dix huit éléments se combinent avec le fluor pour donner des composés hexafluorés, de formule générale MF_6 [1]. Ces éléments sont indiqués sur la figure 1 ; ils tombent en deux groupes : les métalloïdes, soufre, sélénium, tellure, polonium et xénon, et treize métaux. Du fait de la nature particulière de son atome central, l'hexafluorure du gaz rare xénon a un comportement différent des autres, il s'en distingue en particulier par une plus faible volatilité et une structure compliquée. Les métaux qui forment des hexafluorures se classent en quatre catégories :

- Un métal de la première série de transition, le chrome. L'hexafluorure de chrome a été préparé par .O. GLEMSER, mais son existence n'a pas été confirmée ; il serait instable même à - 100°C.
- Quatre métaux de la deuxième série de transition (électrons 4d) : molybdène ($4d^0$), technétium ($4d^1$), ruthénium ($4d^2$) et rhodium ($4d^3$).
- Cinq métaux de la troisième série de transition (5d) : tungstène ($5d^0$), rhénium ($5d^1$), osmium ($5d^2$), iridium ($5d^3$) et platine ($5d^4$).
- Trois métaux actinides : uranium ($5f^0$), neptunium ($5f^1$) et plutonium ($5f^2$).

Les signes indiqués entre parenthèses donnent l'espèce et le nombre des électrons non-liants qui restent sur le métal après que les six électrons de valence aient été retirés.

Une caractéristique commune à tous les hexafluorures est leur très grande volatilité. L'hexafluorure d'un métal, s'il existe, en est ainsi le composé le plus volatil et quelquefois le seul composé volatil : on le sait, c'est à cette propriété que l'hexafluorure d'uranium doit son emploi dans la séparation isotopique. Les hexafluorures des métalloïdes sont plus volatils encore que les hexafluorures des métaux : leurs points d'ébullition et de fusion sont ainsi - 50,4° et - 63,7°C ; - 45,9°C et - 34,7°C ; - 38,4°C respectivement pour les hexafluorures de soufre, de sélénium et de tellure. Les points d'ébullition des hexafluorures métalliques vont de 17,1°C pour WF_6 à 69,1°C pour PtF_6 et leurs points de fusion vont de 1,9°C pour WF_6 à 64,05°C pour UF_6. Quelques propriétés physiques des hexafluorures métalliques sont consignées dans le Tableau 1.

Les propriétés chimiques de ces molécules couvrent une grande gamme et fournissent certainement la meilleure justification de la classification des hexafluorures en deux groupes. Les hexafluorures de soufre, sélénium et tellure sont parmi les composés les plus stables et les plus inertes qui soient. Au contraire les hexafluorures métalliques sont parmi les meilleurs agents fluorants, ils s'hydrolysent aussi avec une grande facilité et doivent être manipulés en atmosphère rigoureusement anhydre. Les propriétés chimiques de l'hexafluorure de xénon le rapprochent plutôt des hexafluorures métalliques.

Figure 1 - Les 18 éléments qui forment les hexafluorures connus tombent en deux groupes ; certains métaux, dont trois actinides et certains métalloïdes, dont le xénon.

TABLEAU I

(a)

Type des électrons non liants	Molécule	Poids moléculaire	Pression de vapeur mm de Hg à 15°C	Transition solide-solide (°C)	Point de fusion (°C)
4d	MoF_6	210	361	-9,66	17,4
	TcF_6	213	135	- 5,3	37
	RuF_6	215	58	2,5	54
	RhF_6	217	38		
5 d	WF_6	298	698	- 8,5	1,9
	ReF_6	300	358	- 3,5	18,5
	OsF_6	304	312	1,4	33,2
	IrF_6	306	227	- 1,2	44,0
	PtF_6	309	66	3,0	61,3
5f	UF_6	352	56	aucune	64,1
	NpF_6	351	64	aucune	55,1
	PuF_6	353	53	aucune	51,6

(b)

Molécule	Solide - Solide		Fusion		Vaporisation	
	T °C	ΔS (cal / mole / °)	T °C	ΔS (cal / mole / °)	T °C	ΔS (cal / mole / °)
MoF_6	-9,6	7,72	17,4	3,65	-	-
PtF_6	3,0	7,8	61,3	3,2	61,3	22,5
UF_6	-	-	64,05	13,61	64,05	20,2
gaz rares	-	-	-	3,3	-	18,6

(c)

Molécule	Distance métal - fluor (Å)
WF_6	1,833
OsF_6	1,831
IrF_6	1,830
UF_6	1,996
NpF_6	1,981
PuF_6	1,971

(d)

Molécule	$\chi_{Mol.}$ (total) 10^6	$\chi^P_{Mol.}$ 10^6
SF_6	-44 ± 0,5	+1
SeF_6	-51 ± 2	±0
TeF_6	-66 ± 0,5	-5
MoF_6	- 26 ± 1	+29
WF_6	- 40 ± 1	+ 26
UF_6	+ 43	+ 110

Propriétés physiques des hexafluorures

(a) Propriétés des hexafluorures métalliques

(b) Températures et entropies des changements de phases de MoF_6, PtF_6 et UF_6
Les valeurs des gaz rares ont été inclues pour comparaison

(c) Distance métal-fluor des molécules gazeuses

(d) Susceptibilités magnétiques - χ^P Mol est le terme de Van Vleck de la susceptibilité (en c.g.s.)

II - STRUCTURE DE LA MOLECULE

1/ Structure en phase vapeur

Les molécules d'hexafluorure -sauf l'hexafluorure de xénon- ont en phase vapeur la structure d'un octaèdre régulier (symétrie O_h) d'atomes de fluor entourant l'atome central. Différentes études ont abouti à ce résultat.

a) Etude des spectres de vibration [2]

Les quinze degrés de liberté de vibration d'une molécule à sept atomes peuvent dans le cas de la symétrie O_h, se décrire en six modes fondamentaux. Deux de ces modes de vibration sont actifs en absorption infra-rouge (un des éléments de matrice du moment dipolaire $\mathbf{r}$ est non nul entre l'état final et l'état initial : $(i/\mathbf{r}/f) \neq O$), et trois sont actifs en diffusion raman : $(i/\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}/f) \neq O$. La symétrie O_h serait prouvée si l'on observait bien deux raies fondamentales en absorption et trois en diffusion, et pas davantage.

En fait, dans les premières études, on a observé trois fréquences actives en diffusion mais une seule fréquence intense en absorption. La fréquence absente en absorption a été estimée, par des calculs faits dans l'hypothèse d'une symétrie O_h (185 cm^{-1} pour UF_6), et dans ces conditions les raies d'absorption infra-rouge faibles observées, ont pu être attribuées à des fréquences de combinaison. Par la suite, avec des spectrographes sensibles dans l'infra-rouge plus lointain, on a pu observer la deuxième raie d'absorption à la valeur prévue théoriquement [3].

b) Etudes thermodynamiques [1,4]

L'entropie de la vapeur peut être déduite des valeurs de la chaleur spécifique du solide et de sa chaleur de vaporisation. On peut aussi la déduire de la somme d'états calculée à partir des fréquences de vibration de la molécule. Pour ce dernier calcul on doit utiliser les valeurs expérimentales des pressions de vapeur ; on doit également effectuer la correction de non idéalité de la vapeur en utilisant une équation d'état qui contient un coefficient du viriel ajustable. Ces calculs ont été faits dans UF_6, pour des températures allant de 280 à 360°K.

La comparaison des deux déterminations de l'entropie sur tout un domaine de températures, non seulement confirme la structure d'octaèdre régulier de la molécule, mais encore fournit une valeur du coefficient du viriel, $b = -11,4 \times 10^7$ cm^3/mole dans l'équation

$$PV = RT + b\ P/T^2$$

OSBORNE et al. ont récemment fait le même travail dans MoF_6 [4] ; ils ont trouvé un coefficient du viriel égal à $- 8,20 \times 10^7$ cm^3/mole.

Soulignons également que cette étude de l'entropie est un test assez critique de la symétrie de la molécule. L'entropie contient en effet un terme $- R \log \sigma$ où σ est le nombre de symétrie de la molécule. Entre une structure d'octaèdre régulier ($\sigma = 24$) et une structure à symétrie quadratique ($\sigma = 8$) on a ainsi une différence d'entropie de 2,19 u.e., supérieure à l'incertitude des mesures.

c) Diffraction électronique [5]

Les spectres de diffraction électronique de plusieurs molécules d'hexafluorures confirment la structure d'octaèdre régulier, et fournissent les valeurs de distances métal-fluor indiquées dans le Tableau 1.

2/ Structure en phase solide

a) Etudes cristallographiques

HOARD et STROUPE ont effectué une étude cristallographique complète de l'hexafluorure d'uranium à 24°C [6,7]. Leur étude, faite sur des petits monocristaux a été rendue extrêmement compliquée par le grand facteur de diffusion des atomes d'uranium. L'UF_6 cristallise dans un réseau orthorhombique de paramètres

$$a = 9,900\ \text{Å} \qquad b = 8,962\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 5,207\ \text{Å}$$

La maille élémentaire (fig. 2) contient quatre molécule UF_6 et le groupe d'espace est D_{2h}^{16} - P_{nma}. Les atomes sont soit en position 4c (x, 1/4, z ; $\bar{x}$, 3/4, $\bar{z}$; 1/2 - x, 3/4, 1/2 + z ; 1/2 + x, 1/4, 1/2 - z), soit en position 8d (x, y, z ; $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; 1/2 - x, y + 1/2, z + 1/2 ; x + 1/2, 1/2 - y, 1/2 - z ; x, 1/2 - y, z ; $\bar{x}$, y + 1/2, $\bar{z}$; x + 1/2, $\bar{y}$, z + 1/2 ; 1/2 - x, $\bar{y}$, z + 1/2).

Les uraniums et les fluors F_I et F_{II} sont en position 4c ; les fluors F_{III} et F_{IV} sont en position 8d. Les paramètres correspondants sont indiqués sur le Tableau 2, ainsi que les valeurs des paramètres idéaux. Les résultats précis de cette étude nous serons utiles non seulement pour les calculs théoriques des largeurs de raies mais parce qu'ils nous permettront une image précise des mouvements moléculaires. Dans la structure idéale, les fluors sont empilés en réseau compact (couches ABAC...) et les molécules restent des octaèdres réguliers. Les faibles différences qui existent entre paramètres observés et idéaux, correspondent à de petites contractions et déformations (fig. 3) des molécules.

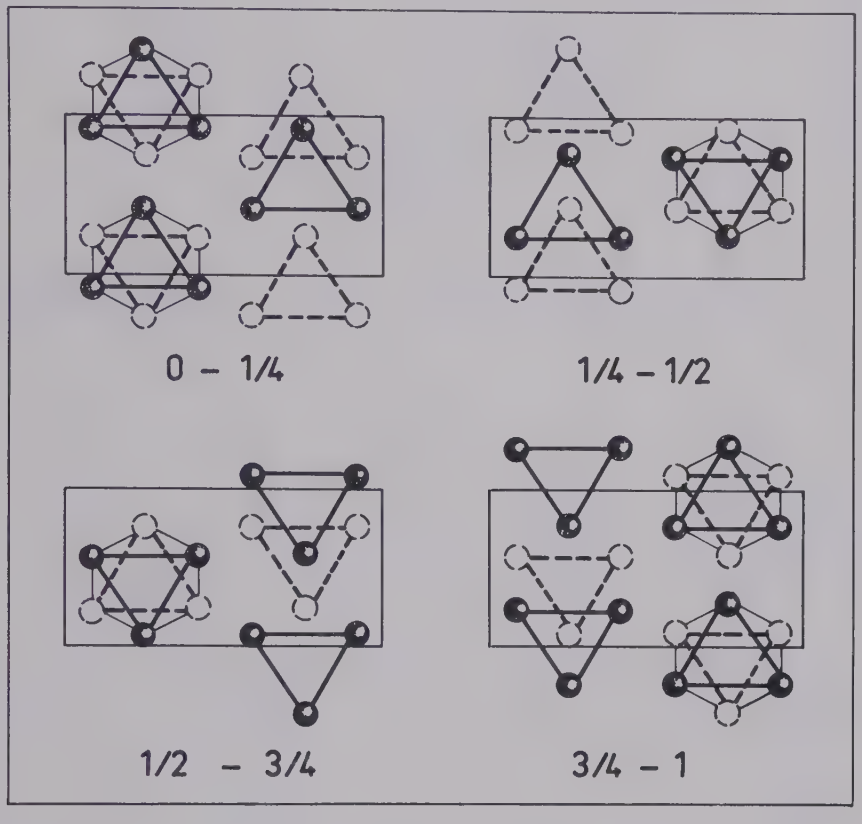

Figure 2 - Structure cristalline d'UF_6 : position des molécules dans le cristal. On a représenté sur chaque figure, en noir les atomes de fluor de la couche supérieure, et en pointillé les atomes de la couche inférieure.

Plus récemment, SIEGEL et NORTHROP ont étudié les spectres de poudres, d'un grand nombre d'hexafluorures métalliques [8]. A basse température, tous les hexafluorures étudiés ont une structure analogue à celle de l'UF_6 ; quelques valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 2. A plus haute température, tous les hexafluorures métalliques -sauf les hexafluorures des actinides- présentent une phase cubique centrée beaucoup moins compacte que la phase orthorhombique observée à basse température. Les domaines d'existence de cette phase dans MoF_6 et WF_6 sont indiqués sur le Tableau 1 ; bien que les cristaux soient assez fugaces à ces températures, SIEGEL et NORTHROP ont obtenu les valeurs des paramètres indiqués sur le Tableau 2.

L'étude cristallographique de l'hexafluorure de xénon solide [9] montre que sa structure est originale : les unités XeF_6 ne sont plus conservées, mais on observe des polymères $(XeF_6)_4$ ou $(XeF_6)_6$. Enfin aucune étude cristallographique n'a été faite à notre connaissance sur SF_6, SeF_6 et TeF_6, mais des expériences encore préliminaires de résonance magnétique indiquent que leur structure doit être voisine de celle des hexafluorures métalliques [10]. Nous parlerons dans la suite des hexafluorures métalliques principalement.

TABLEAU II

(a)

Molécule	Température (°C)	Paramètres (Å ± 0,02) a	b	c	Densité calculée g/cm³ ± 0,03
MoF_6	-36	9,61	8,75	5,07	3,27
TcF_6	-19	9,55	8,74	5,02	3,38
RuF_6	-30	9,44	8,59	4,98	3,50
RhF_6	-23	9,40	8,54	4,96	3,62
WF_6	-20	9,68	8,81	5,09	4,56
ReF_6	-22	9,61	8,76	5,06	4,68
OsF_6	-21	9,59	8,75	5,04	4,77
IrF_6	-11	9,58	8,73	5,04	4,82
PtF_6	-11	9,55	8,71	5,03	4,90
UF_6	+25	9,900	8,962	5,207	5,061

(b)

Atome	Paramètres expérimentaux x	y	z	Paramètres idéaux x	y	z
U	0,1295	1/4	0,081	1/8	1/4	1/2
F_I	0,003	1/4	-0,250	0	1/4	-1/4
F_{II}	0,250	1/4	0,417	1/4	1/4	5/12
F_{III}	0,014	0,093	0,250	0	1/12	1/4
F_{IV}	0,246	0,093	-0,083	1/4	1/12	-1/12

(c)

Molécule	Température (°C)	Paramètre (Å)	Densité (g/cm³)
MoF_6	+5	6,23 ± 0,04	2,88
TcF_6	+10	6,16 ± 0,03	3,02
RuF_6	+25	6,11 ± 0,01	3,13
RhF_6	+25	6,13 ± 0,02	3,13
WF_6	0	6,28 ± 0,02	3,99
ReF_6	+10	6,26 ± 0,02	4,06
OsF_6	+25	6,25 ± 0,02	4,13
IrF_6	+25	6,23 ± 0,02	4,20
PtF_6	+25	6,21 ± 0,02	4,28

Structures des hexafluorures solides

(a) Paramètres des mailles orthorhombiques

(b) Position des atomes dans la maille orthorhombique (UF_6)

(c) Paramètres des phases cubiques

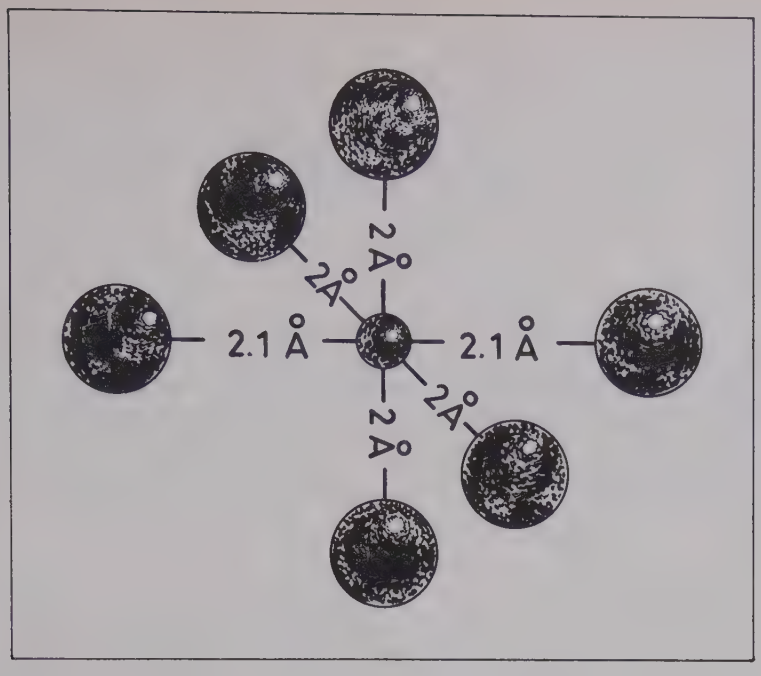

Figure 3 - Structure de la molécule d'UF_6 dans le cristal, telle qu'elle résulte des positions des atomes, déterminées par analyse cristallographique. La plus courte distance entre un fluor de la molécule considérée et un fluor de la molécule voisine est 3 Å.

b) Caractère compact du solide : la distorsion des molécules

Il faut mettre l'accent sur le caractère extrêmement compact des hexafluorures, et surtout de l'UF_6, où les plus courtes distances fluor-fluor sont de 2,8 Å dans une même molécule, et de 3 Å environ entre molécules adjacentes. L'empilement des molécules est plus compact qu'un empilement compact de sphères ayant le rayon moléculaire ; les propriétés physiques montrent que les hexafluorures sont pourtant des cristaux moléculaires. Une conséquence de ce caractère compact est une légère distorsion des octaèdres MF_6 dans ces phases.

WEINSTOCK a signalé qu'une distorsion des molécules pourrait expliquer certaines anomalies des propriétés physiques comme les points de croisement des courbes de pression de vapeur de UF_6, NpF_6, PuF_6. Qu'une déformation, à symétrie axiale, des molécules prenne effectivement place dans les phases solides orthorhombiques a été clairement démontré par les études de résonance magnétique [11, 12] sur lesquelles nous reviendrons, et de l'absorption infra-rouge des solides [13].

La raie ν_3 active en a absorption infra-rouge n'a pas dans le solide la forme simple que lui imposerait la symétrie O_h de la molécule, mais présente le dédoublement caractéristique de la symétrie D_{4h} (quadratique). Ce dédoublement est particulièrement clair sur les niveaux de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$. On observe même, toujours sur ν_3 une plus faible levée de dégérescence, en trois sous-niveaux. Ceci peut révéler une déformation de symétrie plus basse que D_{4h} de l'octaèdre UF_6, ou peut être simplement dû à ce que la symétrie ponctuelle totale autour d'un atome d'uranium n'est que C_s et non pas D_{4h}. Il est notable que les molécules à symétrie aussi haute cristallisent dans un réseau de symétrie relativement basse et de façon assez compacte pour entraîner une distorsion des molécules. Cette propriété est particulière aux atomes de fluor et l'hexafluorure de chlore, dont la molécule a la même structure qu'UF_6, cristallise dans un réseau hexagonal et sa densité n'est que 3,59 g/cm³, au lieu de 5,06 g/cm³ pour UF_6 à 25°C.

Que cette déformation des molécules soit bien un effet de réseau, a été clairement démontré récemment par BOUGON [14] : les spectres d'absorption infra-rouge de molécules UF_6 dispersées dans une matrice d'argon pour geler les mouvements de rotation, montrent que la molécule a conservé la symétrie O_h. L'existence de la déformation de la molécule dans le cristal met l'accent sur la valeur importante des interactions moléculaires dans les hexafluorures métalliques, et ce sont ces interactions qui régiront les mouvements moléculaires que nous étudierons au cours de ce travail.

3/ Structure en phase liquide

Peu d'études de la structure des molécules d'hexafluorures en phase liquide ont été faites. WEINSTOCK pense qu'une faible distorsion des octaèdres pourrait subsister en phase liquide [15].

Les spectres de résonance magnétique à haute résolution des hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium liquides, que nous avons enregistrés [16] ne confirment pas cette distorsion. L'hexafluorure d'uranium donne une seule raie fortement déplacée à champ faible du monofluorotrichlorométhane pris comme référence externe (760 ± 3 ppm). Les spectres de MoF_6 et WF_6 sont indiqués sur la figure 4 ; ils comportent essentiellement une seule raie également déplacée vers les champs faibles du CCl_3F (282 ± 0,5 ppm pour MoF_6 et 239 ± 0,5 ppm pour WF_6), qui démontre la structure d'octaèdre régulier de la molécule, les six atomes de fluors étant équivalents. En plus de la raie principale, le spectre de MoF_6 comporte six raies satellites qui correspondent aux fluors attachés à un isotope ^{95}Mo (abondance 15,78 %, spin 5/2). La valeur de la constante de couplage est J = 47,1 Hz. Les fluors attachés à l'isotope ^{97}Mo (abondance 9,60 %, spin 5/2) donnent probablement un signal confondu avec la raie centrale : le moment quadrupolaire de ^{97}Mo est tellement important que malgré la symétrie moyenne cubique de la molécule, sa relaxation induite par les vibrations est rapide et les six raies correspondantes se sont confondues. Le spectre du WF_6 comporte de même deux raies satellites dues aux fluors attachés à un isotope ^{183}W (abondance 14,28 %, spin 1/2) et la constante de couplage est J = 43,8 ± 0,2 Hz.

4/ Les mouvements moléculaires

HOARD et STROUPE lors de leur étude cristallographique de l'UF_6 solide, ont noté que la variation du facteur de diffusion des fluors avec l'angle de diffusion était anormalement grande. L'existence d'un mouvement des atomes de fluors pourrait expliquer cet effet : les positions fixes trouvées pour les fluors interdisent d'envisager une rotation libre, même autour d'un seul axe, mais HOARD et STROUPE pensent à des mouvements de librations ou de vibrations amples.

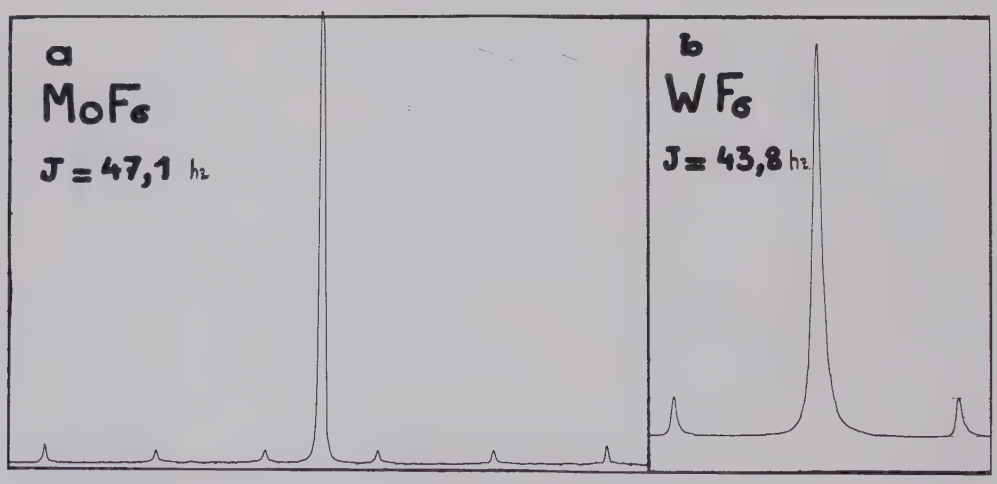

Figure 4 - Spectres de MoF_6 et WF_6 liquides, à haute résolution. Les six fluors sont équivalents et donnent une raie unique. Les raies satellites sont dues aux molécules qui contiennent un isotope ^{95}Mo, ou ^{183}W.

Dans les phases solides cubiques centrées qui existent à plus haute température, l'empilement des molécules est peu compact (Tableau 2) et un degré de rotation substantiel doit exister. Les entropies de changements de phases de MoF_6, PtF_6 et UF_6 sont indiquées dans le Tableau 2, ainsi que certaines valeurs comparatives des gaz rares. Les entropies de fusion de MoF_6 et PtF_6 sont voisines de celles des gaz rares ; le degré de rotation qui existe dans ces phases cubiques à leur point de fusion est donc à peu près la même que dans les phases liquides. D'un autre côté, les entropies de vaporisation dans PtF_6 et UF_6 à leur température de fusion sont supérieures à la valeur de 18 cal.mole^{-1}.degré$^{-1}$ des gaz rares à leur point triple. Cette différence peut être due à l'absence de rotation libre des molécules même en phase liquide. La contribution de la rotation libre des molécules à l'entropie de la phase vapeur est environ 22 cal.mole^{-1} degré$^{-1}$ à ces températures, valeur voisine des entropies de vaporisation. WEINSTOCK a remarqué [15] que des con-

sidérations géométriques suggèrent également que la rotation des molécules d'hexafluorures n'est pas libre en phase liquide : on peut estimer qu'en effet la densité d'un arrangement compact de sphères ayant le rayon moléculaire n'est que les 3/4 environ de la densité observée.

Les caractéristiques des mouvements moléculaires dans les hexafluorures métalliques sont, on le voit, suggérées, mais très qualitativement par différentes études physiques. Les études de résonance et de relaxation nucléaires permettront d'en donner une description beaucoup plus complète, établie sur des données expérimentales sans ambiguïté.

III - STRUCTURE ELECTRONIQUE

1/ Structure électronique de UF_6

L'étude détaillée des formes des raies de résonance magnétique des fluors dans UF_6 solide, nous a permis de proposer un schéma simple de la structure électronique [11]. La distorsion de la molécule dans le solide, qui donne à l'octaèdre un axe plus long que les deux autres, entraîne l'apparition de caractères ioniques : on peut schématiquement attribuer une charge résiduelle - 1/2 à chacun des fluors de l'axe long et une charge + 1 à l'atome d'uranium.

Les orbitales des électrons dans l'UF_6 ont été prises comme des combinaisons linéaires des orbitales de l'atome d'uranium et des orbitales des six fluors. Nous avons montré que ces orbitales interviennent avec un poids égal dans l'orbitale moléculaire, à ceci près que l'orbitale $5f_\sigma$ qui pointe vers les fluors des axes longs s'est dépeuplée au profit des orbitales des fluors, donnant lieu aux caractères ioniques mentionnés. Par ailleurs l'interprétation des formes des raies de résonance montre qu'un caractère de double liaison (liaison π) existe entre l'uranium et les fluors : les orbitales 5f (t_{2u}) non liantes de l'uranium, s'hybrident avec les orbitales p_π des fluors, ce qui montre qu'elles n'ont pas le caractère des orbitales 4f d'être trop localisées au voisinage du noyau pour s'hybrider avec les orbitales des ligands.

2/ Propriétés magnétiques

Les hexafluorures de soufre, sélénium, tellure et xénon dont tous les électrons sont en couches complètes, sont diamagnétiques.

Nous avons déjà noté, à propos des hexafluorures métalliques, au début de ce chapitre, la nature et le nombre des électrons non-liants qui restent sur le métal après que les électrons de valence aient été retirés (fig. 1). On peut en déduire, d'après le modèle du champ des ligands, que les hexafluorures de technétium, ruthénium, rhodium, rhénium, osmium, iridium, neptunium, sont magnétiques, alors que ceux de chrome, molybdène, tugstène, platine, uranium et plutonium n'ont pas de moment magnétique. En fait HENKEL et KLEMM [17] ont montré que ces hexafluorures présentent un terme de paramagnétisme indépendant de la température (paramagnétisme de Van Vleck) important ; la susceptibilité totale de l'UF_6 est même paramagnétique. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1.

La résonance magnétique des noyaux est fortement influencée par la présence d'un moment magnétique électronique ; en particulier les études faites sur des solides paramagnétiques doivent être faites sur des monocristaux. Nous nous sommes donc limités à l'étude des hexafluorures métalliques non magnétiques et plus précisément des hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium. Comme nous l'avons déjà indiqué, certaines expériences parallèles ont été faites par le groupe de l'institut Stefan de Ljubljana, qui montrent en particulier que le comportement des hexafluorures PtF_6 et PuF_6 est qualitativement semblable à celui de MoF_6, WF_6 et UF_6.

B - METHODES EXPERIMENTALES

La présence d'électrons autour du noyau étudié modifie la valeur du champ de résonance. Nous rencontrerons cet effet -le déplacement chimique- à plusieurs reprises dans ce travail, et nous en rappelons l'origine dans l'Appendice I. On trouvera également dans cet appendice, une définition et un calcul du temps de relaxation spins-réseau dans un cas simple qui nous servira de référence plusieurs fois.

Les déplacements chimiques sont essentiellement déduits des raies d'absorption obtenues en passage lent, tandis que la mesure du temps de relaxation fait emploi d'études du comportement transitoire du système de spins, en résonance magnétique par impulsions, par exemple [18].

I - METHODES D'IRRADIATION PROLONGEE

1/ Passage lent

Lors de l'enregistrement d'un spectre de résonance magnétique, le champ radiofréquence reste constant et le champ magnétique extérieur est balayé à travers la résonance. La raie d'absorption est obtenue quand le balayage du champ est plus lent que la relaxation des spins, de façon que le système de spins soit à chaque instant en équilibre avec le réseau.

Les appareils utilisés sont les spectromètres Varian DP-60 à fréquence de 56,4 MHz stabilisée à 10^{-7} près et VF 16 à fréquence ajustable entre 2 et 16 MHz. La grande stabilité du DP 60 rend possible l'étude des détails très fins des spectres des liquides ; on en a vu un exemple dans les spectres à haute résolution de MoF_6 et WF_6 présentés dans le paragraphe A. Ces appareils utilisent des sondes à bobines croisées, et l'on peut observer au choix, la composante du signal de résonance en phase (dispersion) ou en quadrature (absorption) avec la radiofréquence, par un simple ajustement du couplage entre les deux bobines.

Pour détecter les signaux très faibles que donnent les solides, on superpose au balayage lent une modulation du champ extérieur de faible amplitude (environ le 1/10 de la largeur de la raie) et de basse fréquence (typiquement 20 Hz). Le signal est alors lui-même modulé à basse fréquence ; on le détecte dans un détecteur de phase (lock-in), et la courbe enregistrée est la dérivée du signal de passage lent.

2/ Passage rapide

On peut également détecter la résonance en balayant le champ magnétique extérieur à travers la résonance en un temps court devant le temps de relaxation. Le système de spins se comporte alors comme un système de spins isolés.

On peut étudier le mouvement du spin isolé à l'aide du théorème du référentiel tournant : il est permis d'utiliser un référentiel tournant autour du champ magnétique constant à la vitesse ω par rapport au système de laboratoire, à condition d'introduire un champ fictif $-\frac{\omega}{\gamma}\frac{\mathbf{H}_0}{H_0}$. Si ω est aussi la pulsation de la radiofréquence utilisée, on a dans le référentiel tournant un champ effectif de composante $\mathbf{H}_0 - \omega/\gamma$ parallèlement et $\mathbf{H}_1$ perpendiculairement à $\mathbf{H}_0$.

Si le temps τ du passage sur la raie est assez long pour que l'aimantation effectue un grand nombre de précessions autour du champ effectif dans le référentiel tournant, le passage rapide est en même temps adiabatique. Le critère correspondant est donc

$$\frac{1}{\gamma H_1} \ll \tau \ll T_1$$

Dans le passage rapide adiabatique l'aimantation est en moyenne à chaque instant alignée le long du champ effectif. Quand on traverse la résonance, on renverse donc l'aimantation bout pour bout, la laissant antiparallèle à sa position de départ. La composante de l'aimantation suivant le champ magnétique, M_z, croît ensuite sous l'effet de la relaxation longitudinale et atteint sa valeur d'équilibre M_0, selon la loi :

$$M_z(t) = M_0 (1 - 2\, e^{-t/T_1}) \qquad (1)$$

L'intensité du signal de passage rapide est proportionnelle à la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire avant le passage, qui peut donc être ainsi mesurée. Soulignons que puisque la radiofréquence doit être présente pendant l'observation du signal, on ne peut observer de passage rapide qu'avec une sonde à bobines croisées. Ce type de passage peut être utilisé de plusieurs façons pour la mesure des temps de relaxation ; nous exposons la méthode qui nous a servi à la mesure des temps de relaxation dans les hexafluorures liquides.

On effectue une suite d'allers et retours à travers la résonance en balayant le champ magnétique de façon rapide adiabatique. Si le temps qui sépare deux passages en sens inverses est τ, le

signal atteint une valeur d'équilibre s (τ) telle

(2) $$s(t) = - s(t + \tau) \text{ ou } M_z(t) = - M_z(t + \tau)$$

ou encore d'après l'équation (1) :

(3) $$s(\tau) = \frac{1 - e^{-\tau/T_1}}{1 + e^{-\tau/T_1}} s_\infty$$

En mesurant l'amplitude du signal pour différentes valeurs de τ, on obtient le temps de relaxation T_1. La figure 5 montre le signal enregistré de cette manière dans l'UF_6 à 65° et à la fréquence de 56,4 MHz.

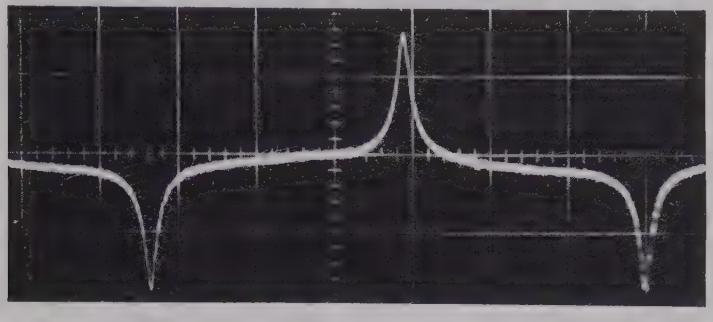

Figure 5 - Passages adiabatiques dans UF_6 liquide à 65°C et 56,4 MHz. (1 division représente 0,05 sec). L'amplitude du signal est proprotionnelle à th $t/2\ T_1$ où 2t est la période du passage.

On crée le champ de balayage en envoyant un courant variable dans les bobines de modulation de la sonde. L'amplitude du balayage désiré est d'environ 20 gauss, qui correspondent à un courant de 400 mA environ. La tension en dents de scie, prise à la sortie d'un générateur TBF est appliquée à un amplificateur de courant qui sort les 400 mA envoyés dans la sonde. En fait, l'amplificateur était symétrique, pour que d'une part le courant efficace dans la bobine soit plus faible et que d'autre part, il soit possible d'obtenir la résonance pour un courant nul dans les bobines et donc un champ plus homogène.

II - METHODES D'IRRADIATION PULSEE

L'application de brèves impulsions de radiofréquence résonnante au système de spins nucléaires le place dans un état hors d'équilibre, qui permet l'étude de son comportement transitoire et par conséquent la mesure des temps de relaxation ; nous allons voir quelques applications utilisées dans la suite de ces méthodes.

1/ Impulsion unique

Lors d'une impulsion de radiofréquence à la résonance, le mouvement du spin est une précession dans le référentiel tournant, autour du champ magnétique de radiofréquence $\mathbf{H}_1$, perpendiculaire au champ extérieur (que nous appellerons vertical). Au cours de cette précession l'angle du spin avec la verticale est :

$$\varphi(t) = \gamma H_1 t.$$

On définit les impulsions de 90° pour lesquelles $t = \tau$ tel que $\varphi(\tau) = \gamma H_1 \tau = \pi/2$ et les impulsions de 180° si $t = 2\tau$. Une impulsion de 90° place le spin dans le plan horizontal où il tourne autour du champ constant vertical à la fréquence de Larmor.

Après une impulsion de 90°, appliquée à un échantillon, la composante verticale de l'aimantation est donc nulle ; on recueille un signal proportionnel à l'aimantation nucléaire au moment de l'impulsion, et qui s'amortit rapidement du fait des déphasages qui existent entre les différents spins présents (signal de précession libre, fig. 6).

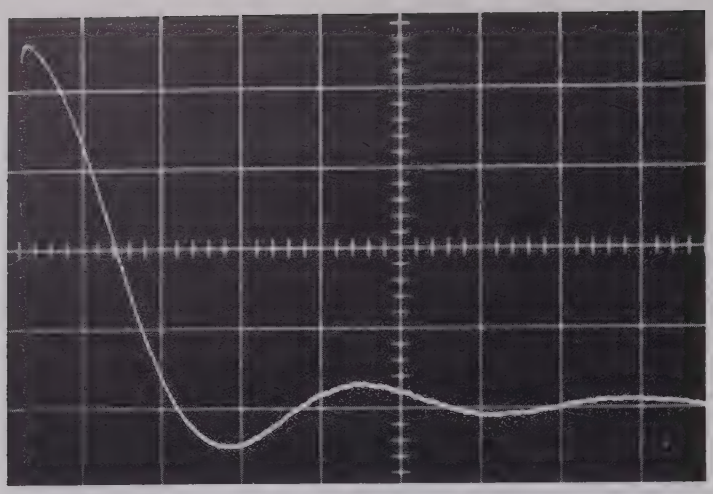

Figure 6 - Signal de précession libre dans WF_6 liquide. L'échantillon étant cylindrique le signal est proportionnel à $J_1(\frac{1}{2}\gamma G\, dt) / \frac{1}{2}\gamma G\, dt$. (échelle : 2 m sec. par division).

Une impulsion de 180° retourne chaque spin bout pour bout : cette impulsion ne fait donc apparaître aucune aimantation transversale et aucun signal détectable.

2/ Séquence $\pi/2 - \pi/2$: mesure de T_1

Après une impulsion de 90°, l'aimantation longitudinale regagne sa valeur d'équilibre M_o, suivant la loi :

(4) $$M_z(t) = M_o(1 - e^{-t/T_1})$$

L'amplitude du signal observé après une deuxième impulsion de 90° appliquée au temps t après la première, aura donc cette même dépendance en temps. On envoie sur l'échantillon des trains de deux impulsions de 90°, séparés par des intervalles de temps grands devant T_1. On enregistre l'amplitude de la précession libre qui suit la deuxième impulsion en fonction de l'intervalle des deux impulsions, et qui varie suivant la loi (4), fournissant T_1.

3/ L'écho de spins

HAHN [19] a montré que si l'on applique une impulsion de 180° à un échantillon liquide, un temps τ après une impulsion de 90°, on observe, au temps $t = 2\tau$, un signal : l'écho de spins.

Alors que l'amplitude du signal de précession libre d'un liquide décroît par suite de l'inhomogénéité de l'aimant, l'amplitude de l'écho ne décroît avec τ que par les mécanismes irréversibles : relaxation tranversale ou diffusion des molécules. HAHN, puis CARR et PURCELL [20] ont montré que l'amplitude de l'écho est proportionnelle à $\exp - t/T_2 - 1/12\ (\gamma G)^2\, Dt^3$. T_2 est le temps de relaxation transversal, G est le gradient de champ magnétique et D est le coefficient d'auto-diffusion des molécules dans le liquide.

Les expériences d'échos de spins ont deux applications principales. Si le gradient de champ magnétique G est faible on observe une décroissance exponentielle de l'écho, de constante de temps T_2. Si au contraire on applique à l'échantillon un gradient de champ magnétique, connu, et tel que le terme en T_2 soit négligeable, on observe une décroissance en $\exp - kt^3$ qui fournit le coefficient de diffusion du liquide (fig. 7).

4/ Appareillage

De nombreux schémas de spectromètres de résonance pulsée sont maintenant publiés [21]. Le bloc-diagramme de notre spectromètre est présenté sur la figure 8. La puissance correspondait à un champ H_1 tournant de 10 gauss à la fréquence de 10 MHz, le volume de l'échantillon étant environ 1/2 cm^3 ; dans ces conditions, la durée d'une impulsion de 90° est 6μ sec.

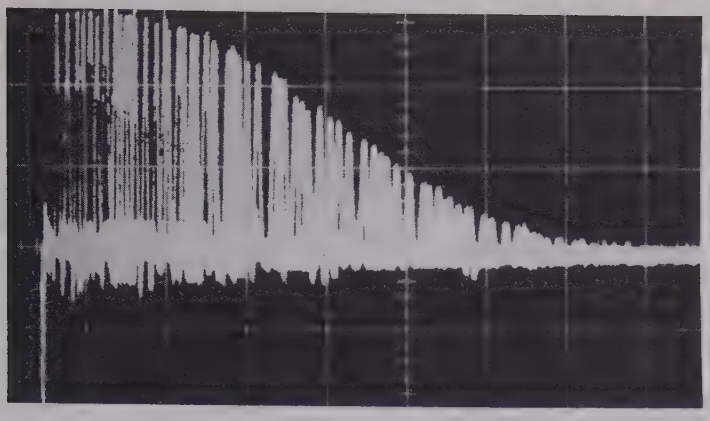

Figure 7 - Mesure du coefficient de diffusion dans WF_6 liquide. Les échos sont superposés sur l'oscilloscope à mémoire (horizontal 20 m sec/cm^6; vertical 200 mv/cm).

Pour les mesures des coefficients de diffusion, un gradient de champ homogène était appliqué sur l'échantillon par un courant circulant dans deux bobines circulaires. La valeur du gradient, de 0,82 gauss/cm dans nos expériences, peut être mesurée de diverses façons. On peut d'abord la déduire de la valeur du courant qui circule dans les bobines ; on peut également la déduire de la forme du signal de précession libre (fig. 6) qui pour un échantillon cylindrique de diamètre d est proportionnel à la fonction de Bessel $J_1\left(\frac{1}{2}\gamma\ G\ dt\right)\ /\frac{1}{2}\gamma\ G\ dt$ [20] ; on peut enfin faire une mesure auxiliaire sur un échantillon d'eau distillée, dont le coefficient de diffusion est connu. Les trois déterminations du gradient sont en accord entre elles, à la précision des mesures.

Les expériences à température variable ont été faites à l'aide d'un cryostat à azote gazeux. Le gaz passe dans une résistance chauffante et éventuellement dans un bain d'azote liquide. La température est mesurée à l'aide de deux thermocouples placés de part et d'autre de l'échantillon.

Pour les mesures des coefficients de diffusion, il est important que les mouvements de convection soient éliminés. On a dû utiliser de faibles quantités de produit (une hauteur de 1 cm) et un débit d'azote gazeux de 20 1/min pour lequel le gradient de température sur l'échantillon était inférieur à 0,3°C.

Dans les expériences par impulsions la bobine est enroulée sur l'échantillon et le tout est placé dans un vase Dewar parcouru par l'azote. Dans les expériences qui utilisent la sonde à bobines croisées, le problème est plus difficile car le Dewar contenant l'échantillon doit se trouver à l'intérieur de la sonde. Son diamètre extérieur est donc 17 mm au maximum. En utilisant du verre très mince (0,5 mm) on a pu quand même utiliser des échantillons d'un diamètre extérieur de 8 mm. Dans ces conditions bien sûr, le facteur de remplissage est médiocre et le signal est affaibli.

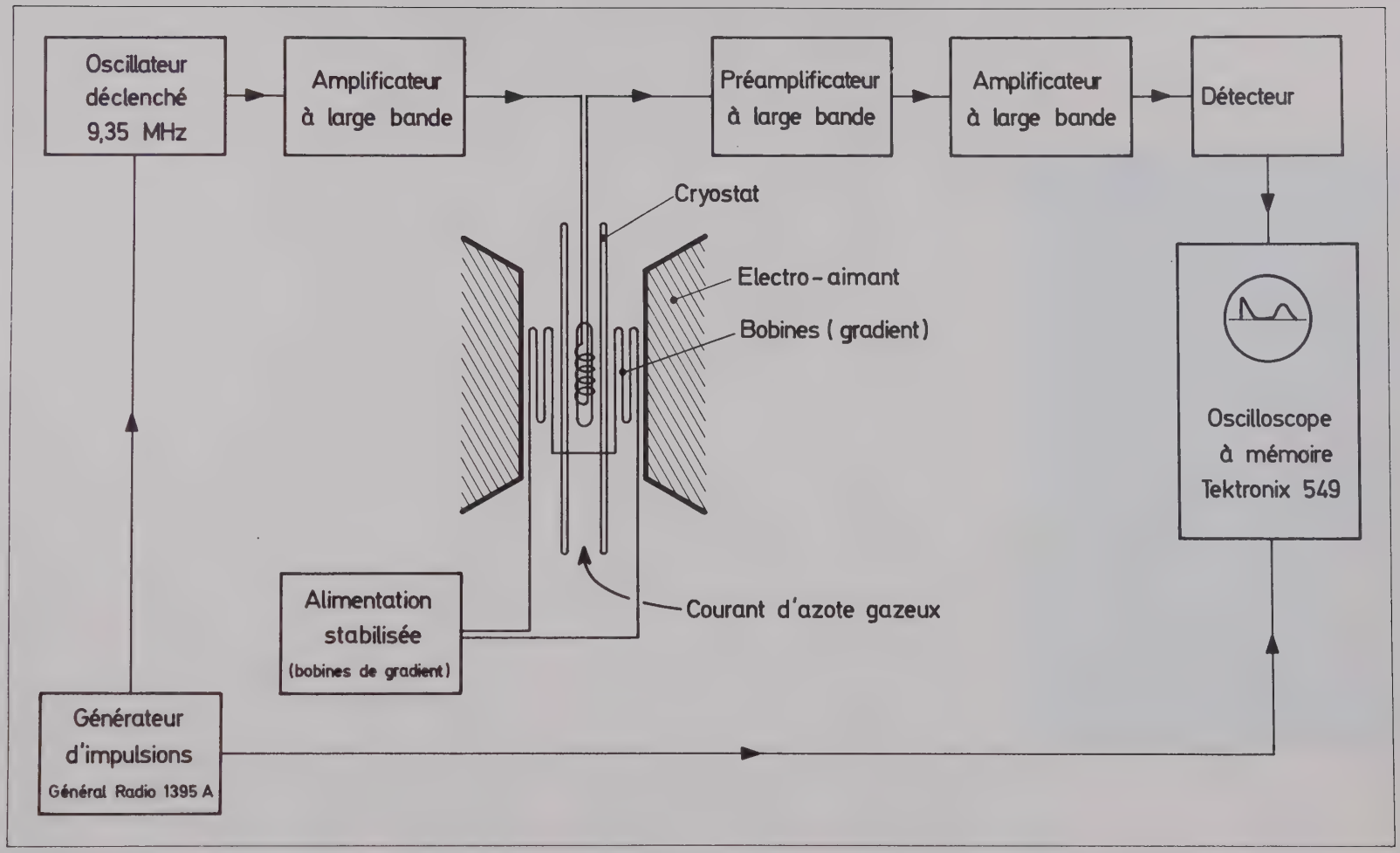

Figure 8 - Bloc-diagramme de l'appareil de résonance magnétique par impulsions (détection non cohérente).

CHAPITRE II

ÉTUDE DES HEXAFLUORURES SOLIDES

La résonance magnétique a été souvent employée à l'étude des mouvements de molécules dans les solides [18]. En particulier GUTOWSKY et al. [22] ont mis en évidence les mouvements des groupes méthyl et ammonium dans de nombreux cristaux ainsi que les mouvements dans les hexafluorophosphates alcalins, par l'étude des largeurs de raies en fonction de la température.

Nous verrons qu'ici grâce à la présence de déplacements chimiques importants, il sera possible non seulement de mettre en évidence l'existence d'un mouvement, mais encore de préciser son modèle.

A - SPECTRE DE RESONANCE DES FLUORS DANS UF_6 SOLIDE

L'hexafluorure d'uranium a une susceptibilité magnétique paramagnétique indépendante de la température et le terme paramagnétique du déplacement chimique doit y être important (voir Appendice I). Comme ce terme dépend de façon très sensible de l'environnement électronique du noyau, on peut espérer que le spectre de résonance magnétique permettra de distinguer deux types d'atomes de fluors par deux valeurs différentes du déplacement chimique. Ceci doit jeter quelque lumière sur la distorsion de l'octaèdre UF_6 dans le solide, pressentie par d'autres méthodes (voir Chapitre I).

Nous avons étudié, dans la référence 11, les spectres d'absorption à diverses fréquences de résonance. Une expérience à 94 MHz, où les effets des déplacements chimiques sont prépondérants, a permis l'étude précise des formes des raies. Rappelons que le spectre de poudre dépend fortement de la température, et qu'on distingue trois domaines :

- Pour $t > 20°C$, le spectre comporte une raie unique et symétrique, dont la largeur pic à pic est de 3 gauss,
- Pour $t < 0°C$, la raie d'absorption a une forme complexe et s'étend sur 20 gauss environ à 56,4 MHz. Dans ce domaine la raie de résonance ne dépend plus de la température.
- Pour $0°C < t < 20°C$, la raie évolue de la forme complexe vers la forme symétrique. Au cours de cette évolution, le centre de gravité de la raie ne change pas : à 56,4 MHz il est à 12,3 gauss vers les bas champs du signal de l'ion F^- d'une solution de fluorure de potassium prise comme référence. Cette distance est proportionnelle à la fréquence de résonance et vaut 877 ppm.

Une étude détaillée de cette raie a été faite dans la référence 11, et nous nous contenterons d'en rappeler les points principaux dans le paragraphe suivant.

I - ETUDE DE LA RAIE D'ABSORPTION OBTENUE A BASSE TEMPERATURE

1/ Distorsion de la molécule dans le solide

La figure 9 montre la courbe expérimentale obtenue à basse température, ainsi que son intégrale qui est la courbe d'absorption. Sa forme est complexe et peut s'analyser comme la superposition de deux raies distinctes, de la façon indiquée sur la figure. Les centre de ces deux raies

sont déplacés vers les bas champs par rapport à la référence (solution aqueuse de fluorure de potassium) de distances proportionnelles à la fréquence de résonance, et qui sont respectivement 6 gauss (430 ppm) et 15,5 gauss (1 100 ppm). Le rapport des intensités des deux raies obtenues est de deux.

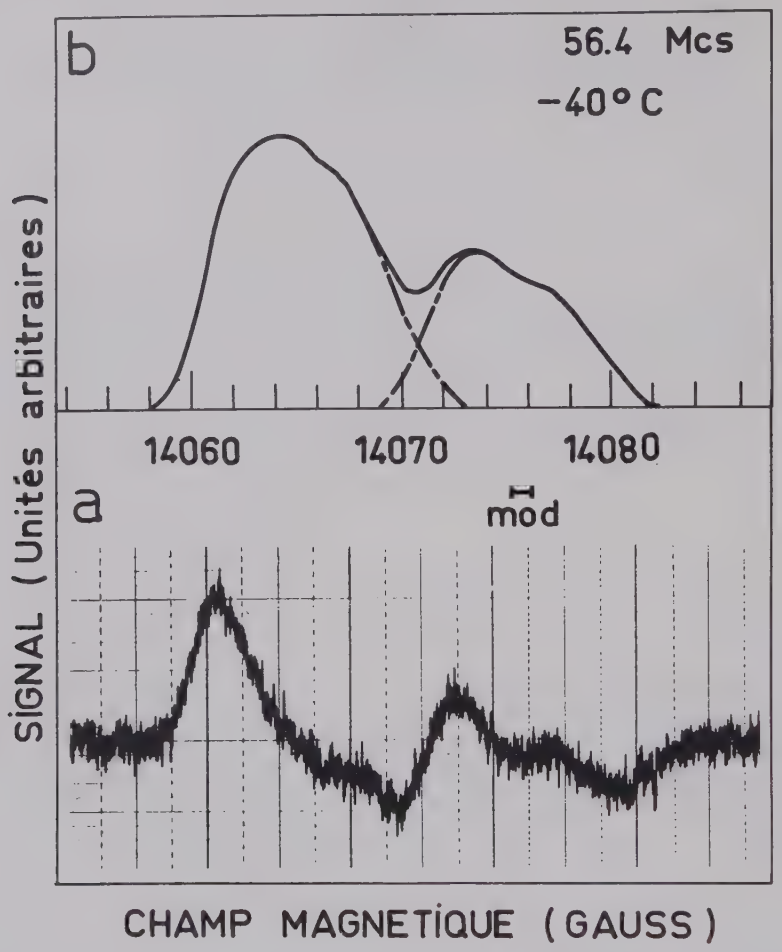

Figure 9 - a) Signal de résonance magnétique (absorption) de UF_6 solide à - 40°C et 56,4 Mc/s.
b) Intégrale de la courbe expérimentale. La courbe d'absorption est la superposition de deux raies.

L'hexafluorure d'uranium donne donc un exemple de déplacement chimique observable sur le solide, malgré la présence d'un important élargissement dipolaire des raies de résonance. Le spectre de résonance magnétique montre ainsi sans ambiguïté une distorsion de la molécule d'UF_6 à l'état solide : l'octaèdre n'est plus régulier, mais comporte un axe différent des deux autres. Les fluors axiaux donnent la petite raie, les fluors équatoriaux deux fois plus nombreux, donnent la grande raie. La position relative des deux raies donne le sens de la déformation de l'octaèdre : la petie raie est plus proche de la référence ; les fluors axiaux qui sont ainsi les plus ioniques , sont donc les plus éloignés de l'atome central.

Le spectre de résonance magnétique montre que la molécule UF_6 possède à l'état solide un axe long et deux axes courts, mais ne dit rien sur la grandeur de la déformation. L'analyse des résultats des études cristallographiques permet de trouver une valeur limite de 5 % à cette déformation : la molécule aurait ainsi un axe long de 4,2 Å environ et deux axes courts de 4 Å environ.

2/ Largeur des raies d'absorption : l'anisotropie du déplacement chimique

Les seconds moments mesurés à 56,4 MHz des deux raies qui composent le signal d'absorption obtenu à basse température sont environ 9,4 gauss^2 pour la grande raie et 7,2 gauss^2 pour la petite raie, alors que les valeurs données par la formule de Van Vleck pour l'élargissement des

raies d'absorption par les interactions dipolaires magnétiques entre les spins sont 4,16 gauss^2 et 3,05 gauss^2 respectivement pour la grande raie et pour la petite raie (formule 4'', Appendice I).

Nous avons montré [11], par une expérience à 94 MHz que le désaccord entre les seconds moments calculés et les largeurs des raies expérimentales provient de ce que les raies ont une largeur inhomogène due à l'anisotropie des tenseurs de déplacements chimiques.

Le champ magnétique vu par un noyau de fluor situé dans un champ magnétique extérieur $\mathbf{H}_0$ est $\mathbf{H} = (1 + \sigma)\,\mathbf{H}_0$, et dépend donc de l'orientation de $\mathbf{H}_0$. Pour étudier la forme de la raie obtenue en présence d'une telle anisotropie, on peut exprimer ce champ dans le trièdre F (x, y, z,) des axes principaux du tenseur σ (ou le champ magnétique extérieur a les coordonnées xH_0, yH_0 et zH_0 ($x^2 + y^2 + z^2 = 1$)). Pour un fluor d'un UF_6, σ qui a la symétrie axiale autour de l'axe UF, pris comme axe z, a deux composantes $\sigma_\parallel$ et $\sigma_\perp$.

Le module de $\mathbf{H}$ qui fixe la position de la résonance est :

(1)
$$H = H_0 \left[(1 + \sigma_\parallel)^2 z^2 + (1 + \sigma_\perp)^2 x^2 + (1 + \sigma_\perp)^2 y^2 \right]^{1/2}$$
$$\simeq H_0 \,(1 + \sigma_\parallel\, z^2 + \sigma_\perp\, x^2 + \sigma_\perp\, y^2)$$

ou

$$H = \left(1 + \frac{2}{3}\,\sigma_\perp + \frac{1}{3}\,\sigma_\parallel\right) H_0 + \frac{1}{3}\,a\,(3\,z^2 - 1)\,H_0$$

$a = \sigma_\perp - \sigma_\parallel$ est l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique.

Le champ

$$h = \frac{1}{3}\,a\,(3\,z^2 - 1)\,\mathbf{H}_0$$

détermine la forme f(h) de la raie de résonance, en l'absence d'interactions dipolaires entre les spins. L'intensité relative de l'absorption correspondant à la valeur h à dh près est égale à la probabilité qu'on a de trouver z à dz près. Toutes les valeurs de z étant équiprobables dans la poudre, on a :

(2)
$$f(h)\,dh = dz$$

$$f(h) = \frac{dz}{dh} = \frac{\sqrt{3}}{2a\,H_0}\left(1 + \frac{3\,h}{a\,H_0}\right)^{-1/2}$$

si $-\frac{1}{3}\,a < h/H_0 < \frac{2}{3}\,a$ et f(h) nul ailleurs.

Quand on tient compte des interactions dipolaires entre les spins, qui donnent une forme s(h) a la raie d'un monocristal, on obtient la raie d'absorption de la poudre, sous la forme : $s(h) * f(h)$.

Le second moment de la raie d'absorption de la poudre est ainsi la somme du second moment m_2 de s(h) et du second moment de f(h), $4/45\ a^2\ H_0^2$. L'anisotropie explique donc bien pourquoi le second moment mesuré est beaucoup plus important que la valeur m_2, calculée par la formule de Van Vleck. L'analyse plus détaillée des formes de raies, a montré que les deux sites ont des anisotropies à peu près égales : a = 650 ± 100 ppm, et a fourni les paramètres des tenseurs de déplacements chimiques indiqués dans le Tableau 3.

3/ Champs de résonance d'un cristallite UF_6

Pour exprimer les champs présents aux noyaux de fluor d'une molécule UF_6 placée dans un champ magnétique constant H_0, il est commode d'utiliser le trièdre constitué par les trois axes de la molécule. Si les fluors axiaux sont sur l'axe z, leur tenseur de déplacement chimique s'écrit :

$$\sigma_a = \begin{pmatrix} \sigma_\perp & & \\ & \sigma_\perp & \\ & & \sigma_\parallel \end{pmatrix}_a$$

et ceux des fluors équatoriaux sont respectivement :

$$\begin{pmatrix} \sigma_\perp & & \\ & \sigma_\parallel & \\ & & \sigma_\perp \end{pmatrix}_e \text{ et } \begin{pmatrix} \sigma_\parallel & & \\ & \sigma_\perp & \\ & & \sigma_\perp \end{pmatrix}_e$$

Tableau 3

	Fluors équatoriaux		Fluors axiaux	
	gauss	ppm	gauss	ppm
$H_\parallel = \sigma_\parallel H_o$	9 ± 1	640 ± 70	0 ± 0,5	0 ± 35
$H_\perp = \sigma_\perp H_o$	18,4 ± 0,5	1 315 ± 35	9 ± 1	640 ± 70
$H_\perp - H_\parallel = aH_o$	9,4 ± 1,5	670 ± 100	9 ± 1,5	640 ± 100
$H = (1 + \sigma) H_o$	15,5 ± 0,7	1 100 ± 50	6 ± 0,7	430 ± 50

Paramètres des tenseurs de déplacements chimiques des fluors dans UF_6, déduits de l'analyse des raies d'absorption.

Les indices e et a rappellent que les paramètres $\sigma_\parallel$ et $\sigma_\perp$ ont des valeurs différentes pour les fluors des sites axiaux ou équatoriaux ; toutefois, nous avons vu que les anisotropies sont presque les mêmes sur les deux sites, et on a posé :

$$a = (\sigma_\perp - \sigma_\parallel)_a \simeq (\sigma_\perp - \sigma_\parallel)_e \tag{3}$$

Dans ces conditions, un calcul analogue à celui du paragraphe précédent montre que les champs de résonance pour les fluors situés sur les axes x, y ou z sont respectivement :

$$H_1 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 x^2 - 1) \tag{4}$$

$$H_2 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 y^2 - 1)$$

$$H_3 = H_o + h_a + \frac{1}{3} a H_o (3 z^2 - 1)$$

où h_e et h_a sont les champs électroniques moyens des fluors équatoriaux et axiaux respectivement.

Comme il existe dans un cristal d'UF_6, deux directions de molécules, il existe deux systèmes d'axes $x_\alpha\ y_\alpha\ z_\alpha$ et $x_\beta\ y_\beta\ z_\beta$. Le champ de résonance pourra donc avoir les six valeurs :

$$H_1 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 x_\alpha^2 - 1) \tag{5}$$

$$H_2 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 y_\alpha^2 - 1)$$

$$H_3 = H_o + h_a + \frac{1}{3} a H_o (3 z_\alpha^2 - 1)$$

$$H_4 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 x_\beta^2 - 1)$$

$$H_5 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a H_o (3 y_\beta^2 - 1)$$

$$H_6 = H_o + h_a + \frac{1}{3} a H_o (3 z_\beta^2 - 1)$$

Un monocristal d'UF_6 donnerait donc six raies de résonance distinctes, centrées aux champs $H_1 \ldots H_6$. Malheureusement si on a pu fabriquer un monocristal d'hexafluorure d'uranium en refroidissant lentement le liquide, il n'a pas été possible d'orienter ce cristal trop volatil et contenu dans un tube de verre pyrex épais : nous avons donc dû nous contenter d'étudier l'absorption sur la poudre. Dans ce cas, d'après le calcul effectué au paragraphe précédent, les quatre raies correspondant aux quatre champs H_1, H_2, H_4 et H_5 donnent une même raie centrée au champ $h_e + H_o$ et les deux raies correspondant aux champs H_3 et H_6 donnent une même raie centrée au champ $h_a + H_o$. Ceci est bien conforme à la décomposition du signal obtenu à basse température et indiquée plus haut.

II - ETUDE DE L'ABSORPTION A HAUTE TEMPERATURE

1/ Existence d'un mouvement des atomes de fluor

Les raies de résonance obtenues à haute température et à différentes fréquences et qui sont les dérivées des courbes d'absorption sont indiquées sur la figure 10. On voit que cette fois la raie d'absorption est unique ; elle est symétrique par rapport au centre de gravité de la raie composite des basses températures. Tous les atomes de fluors sont donc équivalents, du point de vue de la résonance magnétique. Comme l'UF_6 ne subit aucune transformation allotropique dans cette zone de température, la transition observée sur le spectre d'absorption est due à un mouvement des atomes de fluors entre les deux sites non équivalents. La vitesse de ce mouvement dépend de la température, et elle est suffisamment élevée pour que seul le champ moyen soit vu par les noyaux de fluor.

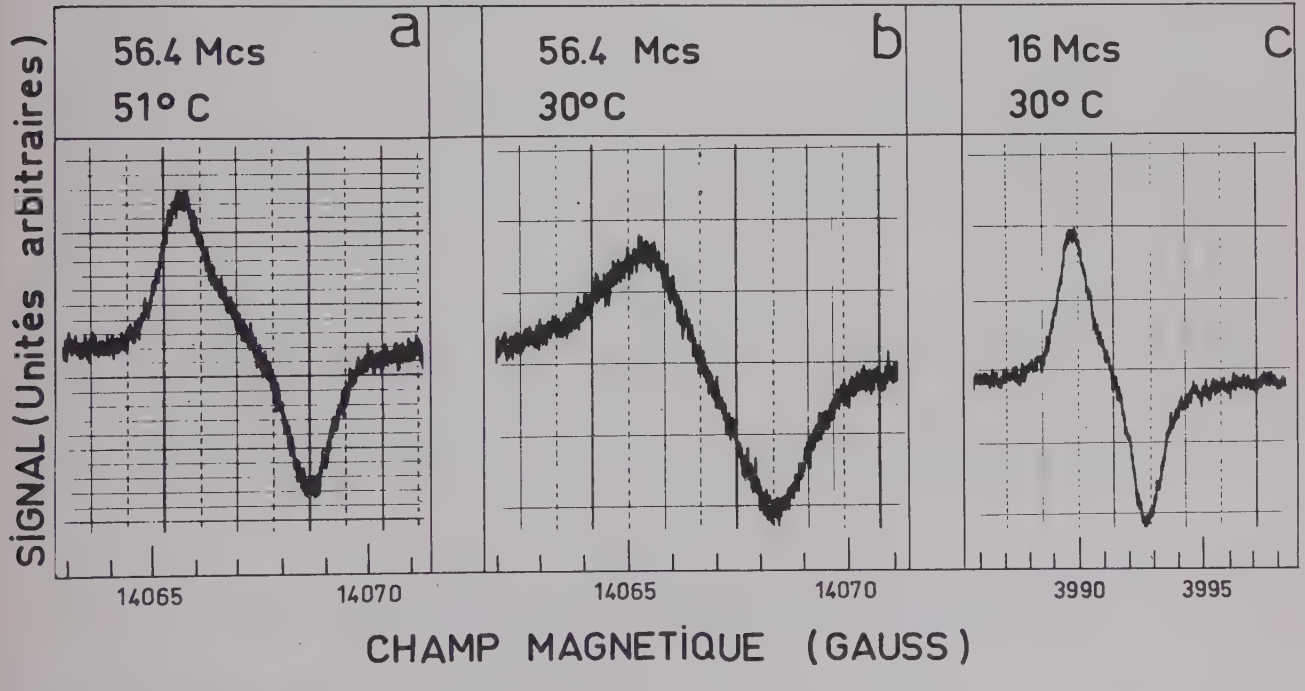

Figure 10 - Signal de résonance magnétique unique, donné par UF_6 solide, dans la zone des plus hautes températures. Le signal évolue de la même manière lorsque la fréquence diminue ou lorsque la température croît ; ceci est caractéristique d'une dépendance en $\omega\tau$ de la forme de la raie.

Le mouvement est "suffisamment rapide" si son temps caractéristique τ est tel que

$$\gamma \tau \delta H \ll 1 \text{ où } \delta H$$

est la distance des deux raies obtenues à basse température (*).

Si l'on se souvient que la distance δH est proportionnelle à la fréquence de résonance, on peut remarquer que la figure 10 est bien conforme avec une dépendance de la forme de raie en $\gamma(\delta H)\tau$: on fait évoluer la raie de la même manière en diminuant la fréquence de résonance ou en augmentant la température.

Ceci souligne également que la transition observée sur le spectre de résonance magnétique n'est pas une transition allotropique, mais correspond simplement à une certaine vitesse du mouvement des atomes de fluor.

La température de transition entre les deux types de spectre est environ 10°C à 56,4 MHz. Le temps de vie τ d'une molécule dans une de ses positions d'équilibre est donc à 10°C tel que $\gamma(\delta H)\tau \simeq 1$, où $\tau_{10} \simeq 4,2$ μsec à 10°C. Il s'agit donc d'un mouvement très lent, en particulier beaucoup plus lent que les vibrations des atomes, et qui a de bonnes chances comme nous le discuterons plus tard, de ne pas être aperçu par d'autres méthodes.

2/ Modèle du mouvement

La coalescence des deux raies d'absorption en une raie unique nous a appris qu'un mouvement des atomes de fluor existe, au cours duquel chaque atome occupe successivement une position axiale (extrémité d'un axe long) et une position équatoriale (extrémité d'un axe court). Plusieurs descriptions d'un tel mouvement sont possibles : pour nous borner aux modèles physiquement plausibles, disons que :

1/ Des vibrations suffisamment amples des longueurs U-F peuvent faire passer d'un axe long à un axe court.

2/ Des rotations de la molécule, autour de ses axes de symétrie peuvent avoir le même effet, à condition que les positions des axes longs soient fixées par rapport aux axes cristallins.

3/ Ces rotations peuvent s'accompagner de translations des molécules.

L'étude de la forme de la raie d'absorption après la coalescence, et grâce à l'existence d'anisotropie des tenseurs de déplacements chimiques, permet, comme nous allons le voir de montrer que c'est le deuxième des modèles proposés qui est le modèle réel.

Dans le premier modèle, l'orientation de l'axe U-F pour un fluor déterminé reste la même au cours du mouvement. Le champ magnétique vu par le noyau oscille donc entre les deux valeurs :

(6)
$$H_1 = H_o + h_e + \frac{1}{3} a (3 z^2 - 1)$$

$$H_3 = H_o + h_a + \frac{1}{3} a (3 z^2 - 1)$$

Le champ de résonance moyen

$$H_o + \frac{h_e + h_a}{2} + \frac{1}{3} a (3 z^2 - 1)$$

dépend ainsi de l'orientation de la même manière que H_1 et H_3. La raie de poudre, a donc, dans

---

(*) On trouve facilement ce critère en utilisant un référentiel tournant à la fréquence de Larmor moyenne ; dans ce système les deux types de spins ont des rotations de sens opposés dont les vitesses diffèrent de $\gamma \delta H$. L'aimantation totale sera fixe dans ce référentiel, et donc la raie de résonance unique, si la fréquence de saut d'une position à l'autre est grande devant la vitesse de Larmor $\gamma \delta H$: $1/\tau \delta \gg \gamma \delta H$.

ce cas la même fonction de forme à haute qu'à basse température ; les deux raies correspondant aux deux sites donnent une seule raie, mais de forme identique à chacune des deux raies primitives. En particulier, la largeur de la raie d'absorption est à peu près proportionnelle à la fréquence de résonance.

Dans le second modèle, au contraire, chaque fluor voit successivement les trois champs magnétiques H_1, H_2 et H_3, avec la même probabilité. Le champ moyen est

$$\frac{1}{3}(H_1 + H_2 + H_3) = H_o + \frac{1}{3} h_a + \frac{2}{3} h_e + \frac{1}{3} a H_o (x^2 + y^2 + z^2 - 1)$$

Puisque

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1,$$

toute dépendance du champ moyen sur l'orientation a disparu : les propriétés d'anisotropie de la raie de résonance n'existent plus : la forme de la raie d'absorption ne dépend plus de la valeur du champ de résonance.

Dans le troisième modèle, enfin, les interactions dipolaires intra et intermoléculaires sont nulles en moyenne, et la raie d'absorption doit être analogue à celle d'un liquide : extrêmement étroite et de forme lorentzienne.

Le choix entre les trois modèles résulte ainsi de façon simple de la variation de la forme de la raie en fonction de la fréquence de résonance. La figure 10 montre que la raie de résonance est symétrique, plutôt gaussienne et de largeur pic à pic 3 gauss, indépendante de la fréquence de résonance (dès que $\gamma\ \delta H\ \tau \ll 1$) ; c'est donc le deuxième modèle qu'il faut retenir : dans UF_6 solide, la molécule UF_6 effectue des rotations sur elles-mêmes, au cours desquelles les fluors occupent successivement les extrémités des axes longs et les extrémités des axes courts.

Un mouvement de rotation des molécules peut alors s'imaginer de trois façons différentes :

- Une rotation classique libre, où toutes les orientations de la molécule sont équiprobables -ou presque- au cours du mouvement.
- Franchissement de la barrière de potentiel qui sépare deux positions d'équilibre par effet tunnel.
- Le franchissement de la barrière de potentiel peut se faire par passage de la molécule dans un état activé.

Le premier modèle est exclu par les résultats de l'analyse cristallographique de l'UF_6, où des positions d'équilibre fixes ont été trouvées pour les noyaux de fluor. D'un autre côté, pour une rotation libre des molécules, on peut calculer le second moment de la raie d'absorption des fluors en supposant que les fluors occupent la position des uranium ; on calcule alors un second moment de 1,03 gauss^2, bien plus faible que les 2,4 gauss^2 mesurés. Le deuxième mécanisme est indépendant de la température, et ne peut donc être retenu. C'est donc le troisième mécanisme, qui est compatible avec les résultats de résonance magnétique. La loi de GUTOWSKY et HOLM [23] appliquée aux spectres de la région de transition donne une valeur grossière de l'énergie d'activation : 0,7 ± 0,2 eV. Mais les études de relaxation pourront apporter des informations bien plus précises sur la dynamique de ces mouvements.

D'un autre côté les expériences des Yougoslaves [12] ont montré que MoF_6 et WF_6 ont en tous points un comportement qualitativement analogue à celui de l'UF_6.

B - RELAXATION LONGITUDINALE DANS UF_6 SOLIDE [24]

Le temps de relaxation longitudinale a été mesuré aux trois fréquences, 9,3 - 15 et 22,7 MHz et en fonction de la température, par la méthode de résonance pulsée rappelée en introduction (séquences $\pi/2 - \pi/2$, voir Chapitre I). L'amplitude de la précession libre suivant la deuxième impulsion de 90°, est une fonction exponentielle, de constante de temps T_1, de l'intervalle qui sépare les deux impulsions.

La figure 11 indique les valeurs de T_1 aux trois fréquences, portées en coordonnées logarithmiques, en fonction de l'inverse de la température absolue. Le diagramme pour chaque fréquence se compose de deux droites : dans la région des hautes températures, la pente de la droite correspond à une énergie d'activation de 0,72 eV. Vers O°C, le mécanisme de relaxation correspondant devient trop lent, et un deuxième mécanisme beaucoup plus lentement variable avec la température, le supplante.

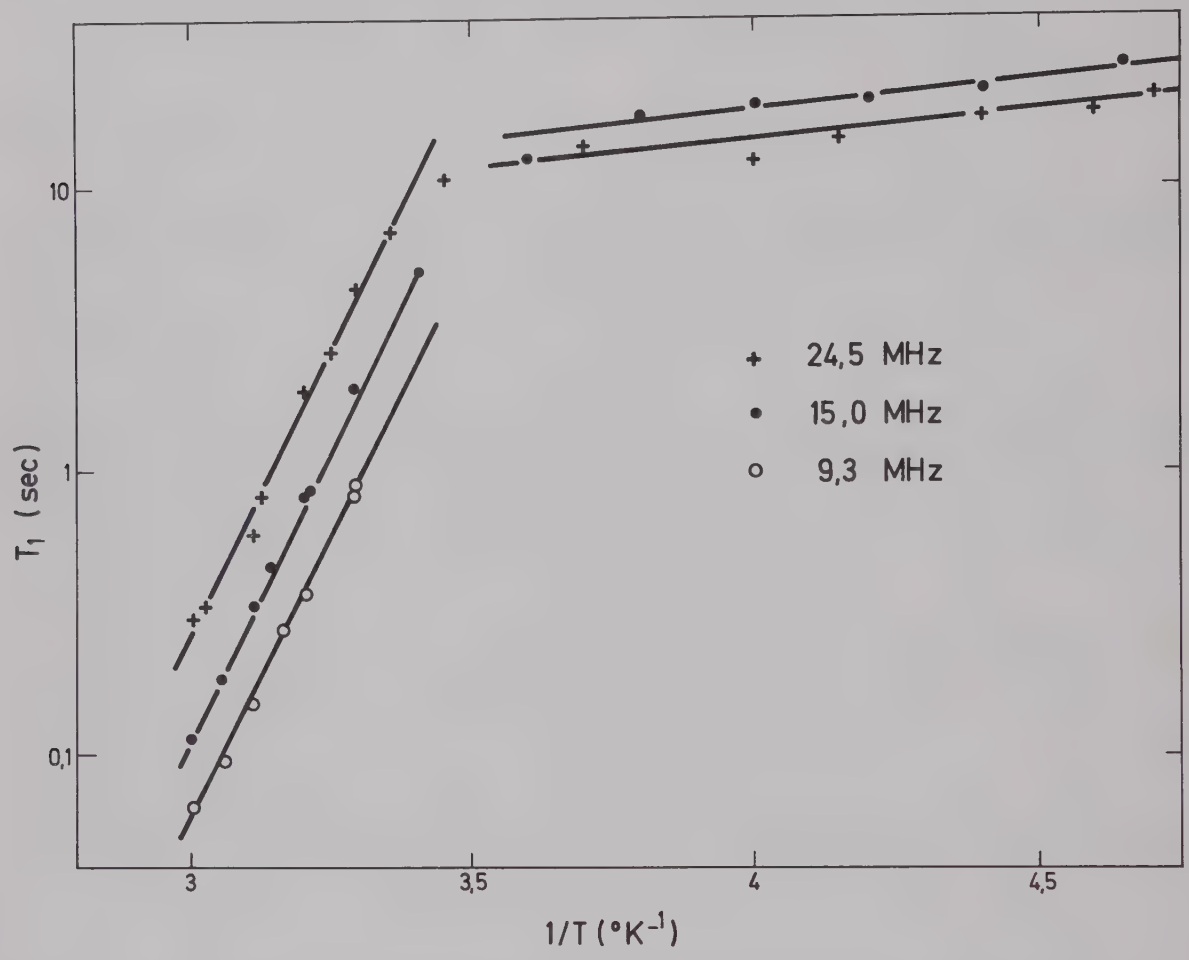

Figure 11 - Temps de relaxation longitudinale des fluors de l'UF_6 solide. On observe que deux mécanismes différents, ayant deux énergies d'activation différentes, sont efficaces au-dessus et au-dessous de O°C.

Aux températures correspondant à la zone de transition entre les deux mécanismes de relaxation, le produit $\gamma H_D \tau$ où H_D est la grandeur du champ magnétique correspondant au couplage dipolaire et τ le temps de corrélation du mouvement moléculaire est de l'ordre de I, ainsi que nous l'avons vu dans l'étude des spectres d'absorption. D'un autre côté l'énergie d'activation de 0,72 eV ± 0,1 qui régit la variation de T_1 à haute température est à peu près celle qui a été estimée pour la rotation des molécules, d'après les spectres d'absorption de la région de transition. Ceci suggère que dans cette zone de température, la relaxation des spins des fluors est due à la modulation des énergies Zeeman et dipolaire des spins nucléaires par la rotation des molécules. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons examiner la contribution de ce mouvement au temps de relaxation.

Nous montrerons en particulier qu'il existe un critère non ambigü, capable d'établir si la relaxation est bien due aux mouvements des molécules.

I - MECANISME DE RELAXATION

1/ L'hamiltonien de relaxation

En présence d'un mouvement des atomes de fluors, on peut séparer l'hamiltonien total en une partie statique $\langle \mathcal{H} \rangle$ et une partie à moyenne nulle $\mathcal{H}(t)$ modulée par le mouvement :

$$\mathcal{H} = \langle \mathcal{H} \rangle + \mathcal{H}(t) \tag{7}$$

$\mathcal{H}(t)$ est capable d'induire des transitions entre les niveaux de l'hamiltonien statique, et constitue l'hamiltonien de relaxation.

L'hamiltonien statique comprend un terme Zeeman et un terme dipolaire. L'hamiltonien Zeeman dans le champ extérieur $\mathbf{H}$ s'écrit (voir Appendice I) :

$$\mathcal{Z} = \gamma \hbar (\mathbf{H} + \mathbf{h}) \mathbf{I} \tag{8}$$

$\mathbf{h}$ est le champ électronique et nous avons vu au chapitre précédent qu'il a trois valeurs différentes pour les fluors d'une molécule UF_6. Ces trois champs exprimés dans le système d'axes constitué par l'octaèdre de la molécule où le champ extérieur a les coordonnées x H_o, yH_o, zH_o, sont :

(9) $\mathbf{h}_1$ ($\sigma_{\parallel e}$ xH, $\sigma_{\perp e}$ yH, $\sigma_{\perp e}$ zH), $\mathbf{h}_2$ ($\sigma_{\perp e}$ xH, $\sigma_{\parallel e}$ yH, $\sigma_{\perp e}$ zH), $\mathbf{h}_3$ ($\sigma_{\perp a}$ xH, $\sigma_{\perp a}$ yH, $\sigma_{\parallel a}$ zH)

$\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ sont les composantes des tenseurs de déplacements chimiques et les indices e et a rappellent qu'ils ont des valeurs différentes pour les fluors équatoriaux ou axiaux. Rappelons qu'on a posé $(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})_e \simeq (\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel})_a = a$. L'hamiltonien Zeeman moyen est

$$\langle \mathcal{Z} \rangle = \gamma \hbar \mathbf{I} \left[\mathbf{H}_o + \frac{1}{3} (\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3) \right]$$

L'énergie dipolaire moyenne au cours du mouvement, $\langle \mathcal{H}_D \rangle$, est évidemment inférieure à la valeur quadratique moyenne de l'énergie dipolaire instantanée. Ceci se traduit par exemple par le fait que la raie d'absorption à haute température a un second moment (2,4 gauss^2), inférieur aux seconds moments dipolaires des raies d'absorption à basse température (3,4 gauss^2 et 4,16 gauss^2). $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ s'exprime d'une façon analogue à $\mathcal{H}_D$ (cf. Appendice I), les a, b, etc... étant remplacés par leurs moyennes A, B, etc... Remarquons que du fait du mouvement, les six fluors d'une même molécule sont équivalents en moyenne : l'interaction dipolaire moyenne entre deux spins i et j, h_{ij} ne dépend donc que des molécules auxquelles i et j appartiennent. En particulier si i et j sont deux spins de la même molécule, leur interaction dipolaire moyenne au cours du mouvement, est nulle.

L'hamiltonien de relaxation comprend lui aussi deux termes :

a) L'anisotropie des tenseurs de déplacement chimique entraîne une modulation de l'énergie Zeeman, $\mathbf{h}(t)$ prenant au cours du temps les trois valeurs $\mathbf{h}_1$, $\mathbf{h}_2$ et $\mathbf{h}_3$.

$$\mathcal{Z}(t) = \gamma \hbar [\mathbf{h}(t) \mathbf{I} - \mathbf{h} \mathbf{I}] \tag{10}$$

b) Un second terme $\mathcal{H}_D(t)$ vient de la modulation de l'énergie dipolaire par le mouvement, qui module la longueur et l'orientation du vecteur qui joint deux spins. Le terme correspondant de l'hamiltonien $\mathcal{H}_D(t)$ s'explicite à l'aide du développement donné dans l'Appendice I, les a, b, etc... étant cette fois remplacés par a-A, b-B, etc...

2/ Variation du temps de relaxation avec la fréquence de résonance

Le calcul du temps de relaxation présenté dans l'Appendice I est valable pour des mécanismes très simples qui se décrivent par un hamiltonien à un seul spin. Ceci est bien le cas de l'hamiltonien $\mathcal{Z}(t)$ mais non du terme dipolaire $\mathcal{H}_D(t)$. Toutefois, et avant de présenter le calcul complet, un peu compliqué, on peut utiliser le calcul simple pour des estimations d'ordre de grandeur. En particulier la formule (25) de l'Appendice I permet de trouver l'allure du temps de relaxation en fonction de la fréquence de résonance $\omega/2\pi$; elle donne :

$$1/T_1 = (\alpha\, a^2\, \omega^2 + \omega_D^2) \frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{11}$$

Le terme $\alpha\ a^2\ \omega^2$ correspond à la modulation de l'énergie Zeeman, et est de l'ordre de grandeur du carré du champ électronique h exprimé en sec^{-1}. ω_D^2 est la réduction de l'énergie dipolaire moyenne apportée par le mouvement.

Nous avons vu que dans UF_6, le mouvement est suffisamment lent pour que $\omega\tau >> I$. On a alors :

$$1/T_1 = \frac{2}{\tau}\ (\alpha\ a^2 + \omega_D^2/\omega^2) \qquad (12)$$

Cette loi de variation du temps de relaxation en fonction de la fréquence de résonance est susceptible d'une vérification expérimentale simple : la droite $1/T_1 = f\ (I/\omega^2)$ ne passe pas par l'origine comme si l'interaction dipolaire était la seule à intervenir mais coupe l'axe des abscisses du côté négatif, en un point indépendant de la température.

3/ Expérience

Comme le montre la figure 11, le temps de relaxation croît quand la fréquence de résonance croît, la température restant constante, et ceci montre que le mécanisme de relaxation efficace aux hautes températures a bien un temps de corrélation long : $\omega\tau > 1$ (voir formule 11). Sur la figure 12 les valeurs expérimentales de $1/T_1$ ont été portées en fonction de l'inverse du carré de la fréquence de résonance. Les droites T = Cte se coupent sur l'axe des abscisses, du côté négatif, en accord avec la formule précédente. Les pentes de ces droites doivent être proportionnelles à τ^{-1} ; en les portant en coordonnées logarithmiques en fonction de 1/T, on retrouve une valeur de 0,8 eV ± 0,1 eV pour l'énergie d'activation. Ceci confirme la cohérence du modèle et montre que la relaxation à haute température est bien due à la modulation de l'interaction Zeeman des spins avec le champ extérieur, et de l'énergie dipolaire entre les spins, par la rotation des molécules.

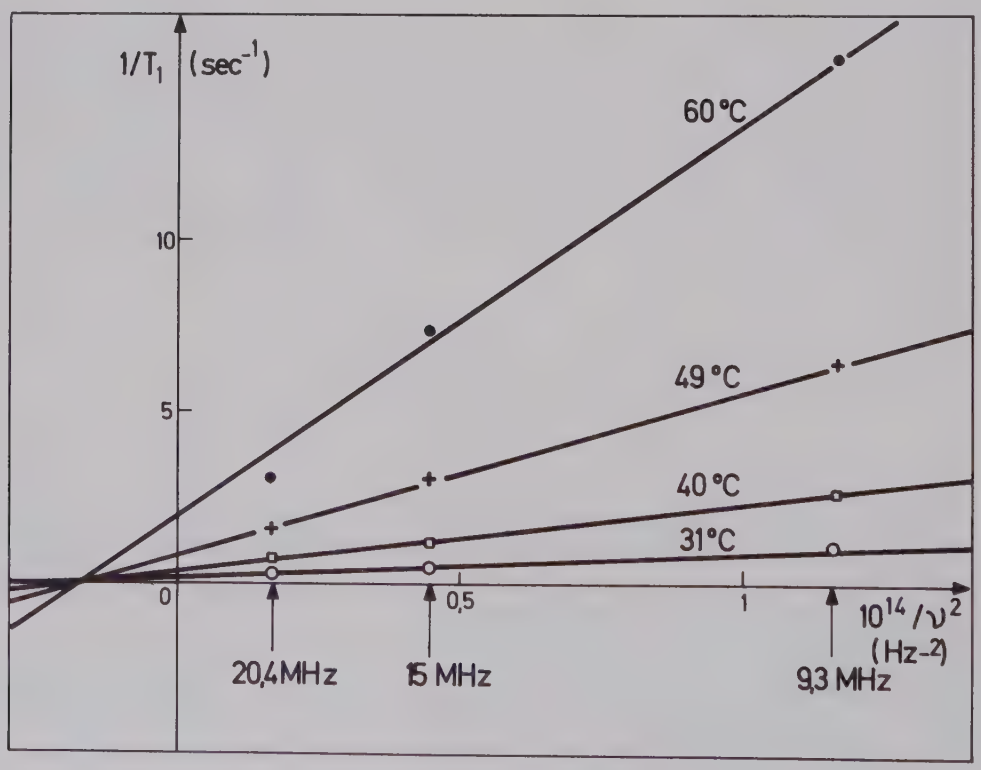

Figure 12 - Vitesse de relaxation dans UF_6 solide, en fonction de l'inverse du carré de la fréquence de résonance. Les isothermes convergent sur l'axe des abscisses, du côté négatif ; ceci est dû à l'existence de déplacements chimiques anisotropes.

On peut déduire de la figure 12 les paramètres $\frac{\omega_D^2}{\alpha a^2}$ et $\frac{\alpha a^2}{\tau}$:

$$\frac{\alpha a^2}{\tau} = 0,75 \text{ sec}^{-1} \text{ à } 60° \qquad \frac{\omega_D^2}{\alpha a^2} 2,6 \times 10^{10} \text{ sec}^{-2}$$

Ces valeurs peuvent fournir à la fois l'anisotropie a du déplacement chimique, et le temps de vie moyen d'une molécule entre deux rotations successives, τ ; mais il faut connaître les valeurs théoriques de α et ω_D^2. Ceci nécessite un calcul du temps de relaxation beaucoup plus complet que les considérations d'ordre de grandeur qui précèdent, et que nous présenterons au paragraphe suivant.

On peut, provisoirement, accepter la valeur imprécise de τ déduite des spectres d'absorption : vers 10°C on doit avoir $\omega_1 \tau \simeq 1$ où ω_1 est la distance entre les deux raies d'absorption obtenues à basse température à la fréquence de 56,4 MHz, et $\tau \simeq 4\,\mu$ sec. On peut également prendre $\alpha = 0,15$, qui serait valable si la molécule pouvait prendre toutes les orientations, comme dans un liquide. Dans ces conditions, on obtient une valeur de l'anisotropie, égale à 446 ppm, sensiblement plus faible que la valeur déduite de la forme de la raie d'absorption à basse température - 650 ppm.

II - THEORIE

1/ Formules générales (*)

La relaxation due au terme $\mathbf{Z}(t)$, fonction linéaire des opérateurs de spins, se calcule simplement à l'aide de l'exemple donné dans l'Appendice I. L'hamiltonien $\mathcal{H}_D(t)$ est lui, une fonction quadratique des opérateurs de spins : il induit donc des transitions entre les niveaux des paires de spins et non plus des spins isolés. Ceci n'introduit en fait qu'une faible complication, mais nous préférons utiliser une formule plus générale, démontrée dans l'Appendice II :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{-1}{\text{Tr } \mathbf{I}_z^2} \int_0^\infty < \text{Tr} \left[\mathbf{I}_z , \mathcal{H}'^*(t) \right] \left[\mathbf{I}_z , \mathcal{H}'(t - \tau) \right] > d\tau \tag{13}$$

Tr **A** désigne la trace de l'opérateur **A** ,

$\mathcal{H}'(t)$ est l'hamiltonien de relaxation total exprimé dans le référentiel tournant :

$$\mathcal{H}'(t) = e^{-i\omega \mathbf{I}_z t} \mathcal{H}(t) \, e^{i\omega \mathbf{I}_z t} \tag{14}$$

$\mathcal{H}'(t)$ est la somme des deux contributions $\mathbf{Z}'(t)$ et $\mathcal{H}'_D(t)$. La relation (13) à l'avantage de montrer que du fait des propriétés de transformation différentes de $\mathbf{Z}'(t)$ et de $\mathcal{H}'_D(t)$, aucun terme croisé n'intervient et on peut écrire :

$$\frac{1}{T_1} = \left. \frac{1}{T_1} \right|_a + \left. \frac{1}{T_1} \right|_d \tag{15}$$

(*) Plusieurs effets peuvent contribuer à rendre la relaxation non exponentielle. D'abord les différents atomes d'une même molécule ont des mouvements essentiellement corrélés [25]. Ensuite, la présence des deux mécanismes de relaxation, modulations des énergies Zeeman et dipolaire, sur un système de spins non équivalents donne naissance à des termes d'interférence [26]. Ces effets ont été étudiés dans des liquides où la relaxation est une somme d'exponentielles plutôt qu'une simple exponentielle. En fait, dans les solides que nous étudions, une importante interaction dipolaire demeure entre les spins ; elles maintient constamment une température de spins unique dont la décroissance est exponentielle.

avec

$$(15') \qquad \left.\frac{1}{T_1}\right|_{\blacksquare} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\ \mathbf{I}_z^2} \int_0^\infty < \mathrm{Tr}\left[\mathbf{I}_z,\ \mathbf{Z}'^{*}(t)\right]\left[\mathbf{I}_z,\ \mathbf{Z}'\ (t-\tau)\right] > d\tau$$

$$\left.\frac{1}{T_1}\right|_{d} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\ \mathbf{I}_z^2} \int_0^\infty < \mathrm{Tr}\left[\mathbf{I}_z,\ \mathcal{H}'^{*}_D(t)\right]\left[\mathbf{I}_z,\ \mathcal{H}'_D(t-\tau)\right] > d\tau$$

D'après ces expressions, seules les parties non séculaires, c'est-à-dire celles qui ne commutent pas avec $\mathbf{I}_z$, de $\mathbf{Z}'(t)$ et $\mathcal{H}'_D(t)$ sont donc à considérer pour le calcul de T_1.

a) Calcul du temps de relaxation dû à l'anisotropie

Le terme non séculaire de la partie Zeeman de l'hamiltonien de relaxation peut s'écrire :

$$(16) \qquad \mathbf{Z}'_{ns}(t) = \frac{1}{2}\ \gamma\ \hbar\ \left[\mathbf{I}_+\ (\mathbf{h}_-(t) - <\mathbf{h}_->) + \mathbf{I}_-\ (\mathbf{h}_+(t) - <\mathbf{h}_+>)\right]$$

avec : $\mathbf{h}_\pm = \mathbf{h}_x \pm i\,\mathbf{h}_y$ et on calcule alors :

$$\mathrm{Tr}\left[\mathbf{I}_z\ ,\ \mathbf{Z}'^{*}(t)\right]\left[\mathbf{I}_z,\ \mathbf{Z}'\ (t-\tau)\right] = \frac{1}{8}\ e^{-i\omega\tau}$$

$$(17) \qquad \left[\mathbf{h}_+(t)\ \mathbf{h}_-\ (t-\tau) - <\mathbf{h}_+><\mathbf{h}_->\right] - \frac{1}{8}\ e^{i\omega\tau}\left[\mathbf{h}_-(t)\ \mathbf{h}_+\ (t-\tau) - <\mathbf{h}_-><\mathbf{h}_+>\right]$$

Les termes imaginaires des fonctions de corrélation sont nuls d'après les propriétés de symétrie des fonctions de corrélation :

$$(18) \qquad h_x(t)\ h_y\ (t-\tau) = h_x(\tau)\ h_y(o) = h_y(t)\ h_x\ (t-\tau)$$

et on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\gamma^2 \int_0^\infty (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau})\left[<h_x(t)\ h_x\ (t-\tau) + h_y(t)\ h_y\ (t-\tau)> - < h_+>< h_->\right] d\tau$$

$$(19) \qquad = \frac{\gamma^2}{2} \int_0^\infty (e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau})\left[<\mathbf{h}'(t)\ \mathbf{h}'\ (t-\tau)> - <\mathbf{h}'(t)^2>\right] d\tau$$

où $\mathbf{h}'$ est la composante du champ $\mathbf{h}$, perpendiculaire au champ extérieur, en accord avec la formule (19) de l'appendice I.

b) Calcul du temps de relaxation dû à l'énergie dipolaire

La partie non séculaire de l'hamiltonien dipolaire de relaxation exprimée dans le référentiel tournant est, d'après les formules (3) de l'Appendice I et (14) du présent chapitre :

$$(20) \qquad \mathcal{H}_{Dns} = \frac{\gamma^2\ \hbar^2}{2} \sum_{i,j}\left(\frac{c_{ij}}{r_{ij}^3} - <\frac{C_{ij}}{r_{ij}^3}>\right) e^{i\omega\tau}\ (\mathbf{I}_z^i\ \mathbf{I}_+^j + \mathbf{I}_z^j\mathbf{I}_+^i) + \left(\frac{e_{ij}}{r_{ij}^3} - <\frac{E_{ij}}{r_{ij}^3}>\right) e^{2i\omega\tau}\mathbf{I}_+^i\ \mathbf{I}_+^j + \text{c.c.}$$

Les termes de cette interaction sont multipliés par $e^{\pm i\omega\tau}$ ou $e^{\pm 2i\omega\tau}$. Ceci ne leur retire pas leur caractère aléatoire, mais déplace simplement leur spectre de Fourier de $\pm\ \omega$ ou $\pm\ 2\omega$.

Le calcul des commutateurs donne ensuite :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2\ \hbar^2}{2} \int_0^\infty \Bigg[(e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}) < \sum_j \frac{c_{ij}}{r_{ij}^3}(t)\ \frac{c_{ij}^*}{r_{ij}^3}\ (t-\tau) - \sum_j \frac{C_{ij}^2}{r_{ij}^6} >$$

$$(21) \qquad + 4(e^{2i\omega\tau} + e^{-2i\omega\tau}) < \sum_j \frac{e^{ij}}{r_{ij}^3}(t)\ \frac{e_{ij}^*}{r_{ij}^3}\ (t-\tau) - \sum <\frac{E_{ij}^2}{r_{ij}^6}> \Bigg] d\tau$$

2/ Calcul des fonctions de corrélation

Le calcul des fonctions de corrélation qui demande un modèle précis du mouvement est un peu laborieux et présenté dans l'Appendice III. La première hypothèse que nous avons faite est de supposer que les différentes positions d'équilibre (superposables) de l'octaèdre sont équiprobables. Nous avons fait le calcul dans le cas où les rotations des molécules ont lieu autour d'un axe de symétrie ternaire quelconque. On peut voir que l'ordre détaillé dans lequel ces positions sont occupées ne modifie pas le résultat numérique de façon appréciable, non plus que le choix des éléments de symétrie autour desquels les rotations s'effectuent. Pour prendre un cas extrême, par exemple, le coefficient de la formule (12) calculé dans l'hypothèse où toutes les orientations de l'octaèdre sont équiprobables -et non plus seulement les positions d'équilibre dans le solide- est supérieur à celui que nous avons calculé par un facteur 3/2 simplement

Le calcul de la fonction de corrélation du champ électronique **h** est une simple généralisation de celui qui a été présenté au dernier paragraphe de l'Appendice I, le champ **h** prenant cette fois trois valeurs et non plus deux. Le résultat est :

(22) $$g_1(t) = \frac{2}{15} a^2 \omega^2 e^{-3t/2\tau}$$

où a est l'anisotropie du déplacement chimique.

Pour le calcul des fonctions de corrélation de l'interaction dipolaire, il faut distinguer entre termes intramoléculaires et termes intermoléculaires. Une quantité f_{ij} attachée à deux fluors d'une même molécule peut prendre au plus six valeurs au cours de la rotation de la molécule ; de plus, la distance entre les fluors reste invariable. Pour ces termes, des expressions exactes ont pu être calculées et la fonction de corrélation est une somme d'exponentielles :

(23) $$g_2(t) = \frac{9 \gamma^4 \hbar^2}{5 r_o^6} \left(\frac{23}{64} e^{-3t/2\tau} - e^{+t/\tau} \right)$$

où r_o est la distance de deux fluors voisins, dans une même molécule.

D'un autre côté une quantité f_{ij} attachée à deux fluors de deux molécules différentes peut prendre 36 valeurs différentes au cours du mouvement. Pour le calcul de la fonction de corrélation correspondante, il faut tenir compte et de la variation de la distance des deux atomes au cours du mouvement, et des corrélations éventuelles entre les rotations des deux molécules. Nous avons fait l'hypothèse ad hoc, de supposer que si f_{ij} a la valeur f_1 à l'instant 0, elle a des probabilités égales d'avoir les valeurs $f_i \neq f_1$ aux instants ultérieurs. Dans ces conditions le calcul est praticable, et la fonction de corrélation s'exprime à l'aide des seconds moments des raies d'absorption :

(24) $$g_3(t) = \frac{2}{3} (M_2' - m_2) e^{-36t/35\tau}$$

M_2' est la contribution intermoléculaire au second moment de la raie d'absorption du réseau rigide, et m_2 est le second moment de la raie d'absorption obtenue en présence de rotation des molécules. M_2 peut se calculer par la formule de Van Vleck et m_2 se mesure sur la raie d'absorption. Le second moment représente le carré d'un champ local, la forme de $g_3(t)$ est donc bien conforme à la forme approchée donnée dans l'Appendice I (formule 24).

Les expressions des fonctions de corrélation $g_1(t)$, $g_2(t)$ et $g_3(t)$ fournissent les temps de relaxation par les formules (19) et (21), et on obtient :

(25) $$\left.\frac{1}{T_1}\right|_a = \frac{2 \alpha a^2}{\tau} \quad \text{avec} \quad \alpha = 0,10$$

(26) $$\left.\frac{1}{T_1}\right|_d = \frac{2 \omega_D^2}{\omega^2 \tau} \quad \text{avec} \quad \beta = 0,84$$

III - RESULTATS

La figure 12 donne les valeurs $\frac{\omega_D^2}{\alpha a^2} = 2,6 \times 10^{10}$ sec^{-2} et $\left.\frac{\alpha a^2}{\tau}\right|_{(60°C)} = 0,75$ sec^{-1} à 15 % près.

Les valeurs de α et ω_D^2 étant maintenant connues, on déduit l'anisotropie des tenseurs de déplacements chimiques a = 695 ± 100 ppm, en bon accord avec les résultats de l'étude directe des spectres d'absorption à basse température.

La dépendance linéaire de log T_1 en fonction de 1/T (fig. 11) montre que le mouvement est bien décrit par une loi d'Arrhénius. Par ailleurs, on trouve d'après la figure 12, $\tau_{333°K}$ = (0,065 ± 0,01) μ sec. ce qui, compte tenu de l'énergie d'activation de 0,72 eV, donne le temps de vie d'une molécule dans une de ses positions :

$$\tau = (3,5 \pm 0,5)\ 10^{-19} \exp \frac{E}{KT} \text{ sec.}$$

Par exemple, au point de coalescence des raies de spectre d'absorption (283°K) on obtient 6,0 ± 1 μ sec.

Les études de relaxation longitudinale, vérifient ainsi le modèle du mouvement moléculaire déduit de l'étude des formes des raies d'absorption et précisent sa variation avec la température. Elles fournissent également une détermination indépendante de l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique et du temps caractéristique du mouvement.

Cette méthode d'étude du mouvement par la variation du temps de relaxation en fonction de la fréquence de résonance, est particulièrement précieuse dans les cas où la raie d'absorption à basse température a une forme trop compliquée pour être analysée. C'est par exemple le cas des fluorures complexes de l'uranium hexavalent, de formules UF_7 Na ou UF_8 Na_2, dont la raie d'absorption à basse température ne peut être analysée mais où les paramètres du mouvement et l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique ont pu être déduits de l'étude de la relaxation [27].

Cette même méthode a récemment été employée par BLINC et al [12] à l'étude des autres hexafluorures métalliques diamagnétiques. Ils ont trouvé pour ces hexafluorures (MoF_6, WF_6 et PtF_6) des comportements en tous points analogues à celui que nous avons observé dans l'hexafluorure d'uranium. En particulier, ils donnent 0,38 eV et 0,39 eV pour les énergies d'activation des rotations des molécules et 300 ± 200 ppm et 500 ± 200 ppm pour les anisotropies des déplacements chimiques dans MoF_6 et dans WF_6 respectivement.

C - RELAXATION SPINS-RESEAU EN CHAMP RADIOFREQUENCE INTENSE

I - THEORIE

En présence d'un fort champ de radiofréquence H_1 l'analyse de la relaxation spins-réseau dans un solide se fait à l'aide de l'hypothèse de l'existence d'une température de spins dans "le référentiel tournant" [28]. Nous reportons dans l'Appendice II certains rappels à propos de cette notion [29], ainsi que la démonstration de quelques formules d'intérêt général, aussi bien que particulier dans l'emploi que nous en ferons aux hexafluorures.

Disons simplement ici qu'il faut définir trois temps de relaxation spins-réseau T_z, T_x, T_D qui sont respectivement les temps de relaxation des énergies Zeeman longitudinale et transversale et dipolaire. Le temps de relaxation spins-réseau observé est unique, mais fonction de T_z, T_x et T_D ; il varie avec la distance du champ extérieur à la résonance où il est minimum et vaut T_r tel que :

$$\frac{H_1^2 + H_L^2}{T_r} = \frac{H_1^2}{T_x} + \frac{H_L^2}{T_D} \tag{27}$$

(H_L est un champ local).

Les trois temps de relaxation T_z, T_x et T_D ne sont pas indépendants, et leur mesure renseigne entre autres, sur le degré de corrélation qui existe entre les mécanismes de relaxation des différents spins. En l'absence de corrélation on a la relation :

$$\frac{3}{T_D} = \frac{2}{T_x} + \frac{4}{T_z} \tag{28}$$

et même, si le mécanisme de relaxation est très rapide (rétrécissement extrême), $T_x \simeq T_z \simeq 2\ T_D$.

Disons enfin que la relaxation dans les solides n'est comprise de cette façon que depuis quelques années et que fort peu d'applications aux mouvements moléculaires ont été faites [30].

1/ Cas des hexafluorures [31]

Nous avons vu au chapitre précédent, qu'à haute température, la relaxation des fluors dans les hexafluorures solides est liée aux mouvements des molécules, et l'hamiltonien du couplage spins-réseau $\mathcal{H}'(t)$ a été décrit. Dans cette zone de température, la raie d'absorption est rétrécie (voir § A), ce qui signifie que $|\mathcal{H}'(t)\ \tau| \ll 1$ et les conditions de validité des expressions (12') de l'Appendice II sont remplies.

$\mathcal{H}'(t)$ est la somme d'une fonction linéaire des opérateurs de spins et d'une fonction quadratique. Les expressions (12') de l'Appendice II montrent qu'aucun terme croisé entre les deux ne peut intervenir, c'est-à-dire qu'on peut écrire :

$$\frac{1}{T_z} = \frac{1}{T_z}\bigg|_{\text{anisotropie}} + \frac{1}{T_z}\bigg|_{\text{dipole}} \tag{29}$$

etc...

L'étude de la relaxation longitudinale, exposée au paragraphe précédent, a montré que dans les hexafluorures, le produit $\omega\tau > 1$, sauf peut être au voisinage des points de fusion. Nous exposons donc ici le calcul des temps de relaxation T_X et T_D au premier ordre en $1/\omega\tau$. Dans ces conditions, seuls les termes séculaires de l'hamiltonien de relaxation sont à prendre en considération. Il suffira ainsi de prendre (voir § B)

$$\mathbf{Z}(t) = \gamma\ \hbar\ (\mathbf{h}_z - \langle \mathbf{h}_z \rangle)\ \mathbf{I}_z \tag{30}$$

$$\mathcal{H}'_{DS}(t) = \sum_{i<j} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}^3} - \frac{A_{ij}}{\langle r_{ij}^3 \rangle} \right) (2\ \mathbf{I}_z^i\ \mathbf{I}_z^j - \mathbf{I}_x^i\ \mathbf{I}_x^j - \mathbf{I}_y^i\ \mathbf{I}_y^j)$$

2/ Relaxation due à l'anisotropie

Les calculs des commutateurs qui interviennent dans les expressions (12') de l'Appendice II ne présentent pas de difficultés et donnent :

$$\frac{1}{T_x}\bigg|_a = \int_0^\infty \langle h_x(t)\ h_z(t-\tau) \rangle\ d\tau \tag{31}$$

$$\frac{1}{T_D}\bigg|_a = \frac{2}{3}\int_0^\infty \left[\langle h_z(t)\ h_z(t-\tau) \rangle - \frac{\sum_{i<j} A_{ij}^2 \langle h_z^i(t)\ h_z^j(t-\tau) \rangle}{\sum_{i<j} A_{ij}^2} \right] d\tau$$

Si les corrélations entre les mouvements des molécules voisines sont nulles, on a $\frac{1}{T_D} = \frac{2}{3}\frac{1}{T_x}$, qui est bien en accord avec la formule (28) quand on néglige $\frac{1}{T_z} \simeq \frac{1}{(\omega\tau)^2}\frac{1}{T_D}$.

3/ Relaxation due au couplage dipolaire

Les calculs des commutateurs donnent de même :

$$\frac{1}{T_x}\bigg|_D = \frac{9}{16}\int_0^\infty \Big\langle \sum_j \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}^3}(t) - \frac{A_{ij}}{\langle r_{ij}^3 \rangle} \right) \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}^3}(t-\tau) - \frac{A_{ij}}{\langle r_{ij}^3 \rangle} \right) \Big\rangle\ d\tau \tag{32}$$

$$\frac{1}{T_D}\bigg|_D = \frac{3}{8}\int_0^\infty \Big\langle \sum_j \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}^3}(t) - \frac{A_{ij}}{\langle r_{ij}^3 \rangle} \right) \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}^3}(t-\tau) - \frac{A_{ij}}{\langle r_{ij}^3 \rangle} \right) \Big\rangle\ d\tau$$

La corrélation entre les mouvements des molécules voisines, dans ce calcul au premier ordre en $\omega\tau$, intervient donc de la même façon dans T_x et dans T_D.

4/ Relaxation totale

Les fonctions de corrélation qui interviennent peuvent être calculées comme au paragraphe précédent (voir Appendice III) : ce sont des exponentielles, ou des sommes d'exponentielles. On obtient donc, en négligeant les corrélations entre les mouvements de molécules voisines :

(33)
$$\frac{1}{T_x} = (\alpha' a^2 \omega^2 + \omega_D^2)\, 2\tau$$

$$\frac{1}{T_D} = \frac{2}{3}(\alpha' a^2 \omega^2 + \omega'^2_D)\, 2\tau$$

$$\frac{1}{T_z} = \left(\alpha a^2 + \frac{\omega_D^2}{\omega^2}\right)\frac{2}{\tau}$$

II - METHODE EXPERIMENTALE

1/ Mesure de T_z/T_r

Le temps de relaxation dans le référentiel tournant peut se mesurer par différentes méthodes dynamiques : on peut amener le signal le long du champ de radiofréquence par un passage adiabatique rapide arrêté à la résonance [18], ou par des impulsions de radiofréquence [29], et observer ensuite sa décroissance. On peut aussi utiliser la méthode de passage moyen de SOLOMON et EZRATTY [29] : la forme du signal en présence d'une modulation rapide fournit le rapport T_z/T_r . Nous verrons que ces méthodes ne sont pas applicables aux hexafluorures, dont les temps de relaxation sont trop faibles.

Nous employons ici une nouvelle méthode de passage lent, où la composante de l'aimantation, le long du champ de radiofréquence est observée directement sans modulation, pendant que le champ directeur est balayé à travers la résonance ; le signal est proportionnel à (voir Appendice II)

(34)
$$M_x = \gamma \hbar \langle I_x \rangle = \gamma \hbar \, \mathrm{Tr}\, \sigma \mathbf{I}_x = (\gamma \hbar)^2 \beta H_1 \, \mathrm{Tr}\, \mathbf{I}_x^2$$

ou d'après la formule (13) de l'Appendice II, h étant la distance du champ extérieur à la résonance, et H_L un champ local défini dans l'Appendice II, à

$$M_o \frac{H_1 h}{h^2 + \frac{T_z}{T_x} H_1^2 + \frac{T_z}{T_D} H_L^2} = M_o \frac{H_1 h}{h^2 + \frac{T_z}{T_r}(H_1^2 + H_L^2)}$$

On peut dire également qu'on observe la température de spins à l'équilibre dans le référentiel tournant, en fonction de la distance du champ extérieur à la résonance.

La figure 13 montre la courbe enregistré pour MoF_6 à -30°C, 8 MH_z et $H_1 = 0,5$ gauss, ainsi que la courbe théorique. On mesure de cette façon la quantité $\frac{T_z}{T_r}(H_1^2 + H_L^2)$. Des mesures à différentes intensités du champ de radiofréquence fournissent à la fois T_z/T_x et T_z/T_D.

2/ Rapport signal sur bruit dans la méthode directe

Le maximum du signal a lieu pour :

(35)
$$h^2 = \frac{T_z}{T_r}(H_1^2 + H_L^2)$$

Son amplitude est proportionnelle à :

$$\frac{1}{2} M_o \frac{H_1}{\sqrt{H_1^2 + H_L^2}} \sqrt{\frac{T_r}{T_z}}$$

Le signal sur bruit théorique est identique à celui qu'on obtient dans la méthode de passage moyen. En fait, la difficulté de maintenir le niveau continu constant en l'absence de signal est un sérieux inconvénient de la méthode directe. L'avantage de cette méthode intervient quand les temps

de relaxation sont très courts. Pour le passage adiabatique rapide, en effet la condition $\gamma H_1 T_r \gg 1$ exige dans ce cas des intensités de radiofréquence importantes, très difficiles à réaliser. De même dans la méthode de passage moyen, le passage correspondant à la modulation ne pourra être adiabatique que si la fréquence n de la modulation est très grande. Mais GOLDMAN [32] a montré que la condition $\gamma H_1 \gg 2\pi n$ est nécessaire, ce qui impose également une valeur exagérément grande au champ de radiofréquence, quand T_r est petit. D'un autre côté, si les temps de relaxation sont courts, le passage lent pourra se faire assez vite pour que la dérive du niveau continu soit faible.

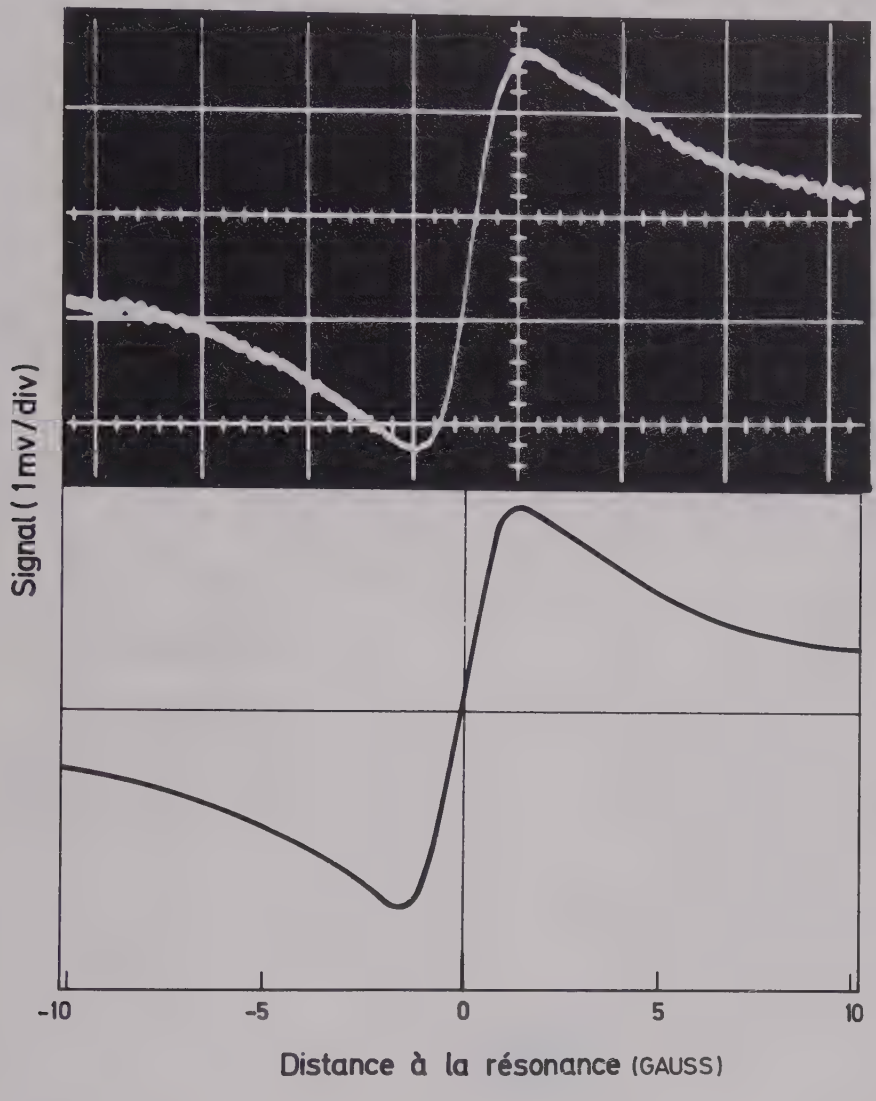

Figure 13 - Aimantation d'équilibre dans le référentiel tournant en fonction de la position du champ magnétique extérieur par rapport à la résonance. Le signal est observé au cours d'un balayage lent (1 sec par division), et comparé à sa forme théorique.

D'après les valeurs expérimentales citées plus bas T_r peut être aussi faible que quelques millisecondes, si bien que la valeur maximum de H_1 disponible dans les sondes Varian ($\simeq 0,75$ gauss) est trop faible pour les mesures par passage adiabatique ou par passage moyen.

3/ Résultats

Pour les températures assez basses pour que $\omega\tau \gg 1$, et en l'absence de corrélation, les formules (33) donnent

$$T_z/T_x = 3\ T_z/2\ T_D \simeq (\omega\tau)^2.$$

D'après la formule (27), on a donc aussi

(36) $$\frac{T_z}{T_r} \simeq (\omega\tau)^2 \frac{H_1^2 + 2/3\ H_L^2}{H_1 + H_L^2}$$

La valeur du champ local H_L se déduit du second moment de la raie d'absorption : $H_L^2 = 1/3\ M_2 = 0,8\ G^2$. Pour $H_1 = 0,75$ G on a donc $T_z/T_r = 0,8\ (\omega\tau)^2$. T_z/T_r donnera donc directement l'énergie d'activation du mouvement et le temps de vie d'une molécule dans une position.

Quand la température décroît, τ augmente, la largeur du signal croît et son intensité décroît, proportionnellement à τ. On a porté sur la figure 14 la largeur Δ entre maximum et minimum du signal en fonction de la température ($\Delta^2 = \frac{4\ T_z}{T_r}(H_1^2 + H_L^2)$). Cette largeur est environ 2 gauss aux plus hautes températures et elle croît exponentiellement quand la température s'abaisse : à - 50°C et $H_1 = 0,75$ gauss par exemple, on a déjà $\Delta = 20$ gauss. Dans ces conditions le signal est très faible (le produit Δ x signal est à peu près constant) et c'est ce qui limite les mesures vers les basses températures.

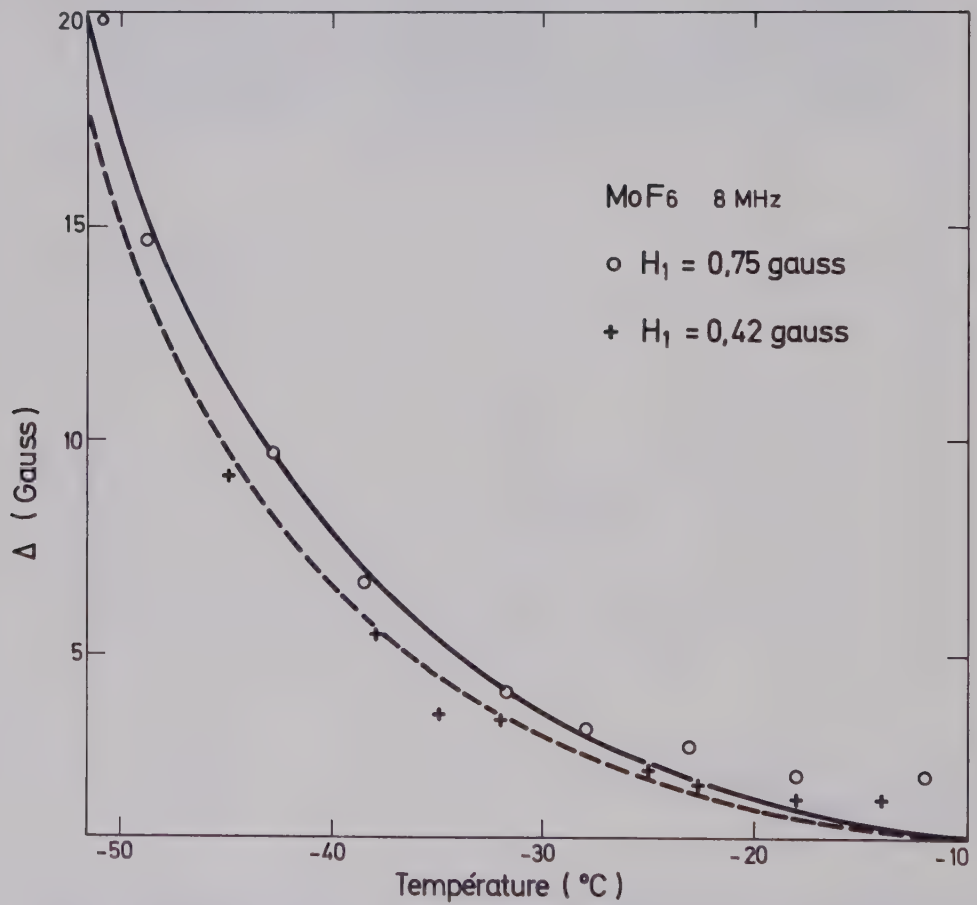

Figure 14 - Variation de la largeur Δ de la raie de passage direct en fonction de la température ; Δ croît très rapidement quand la température s'abaisse.

On a porté sur la figure 15, T_z/T_r mesuré dans MoF_6 en fonction de l'inverse de la température absolue.

Au plus basses températures, les points s'alignent, et ceci montre à nouveau que le temps de vie d'une molécule dans une position obéit à une loi d'Arrhénius $\tau = \tau_\infty \exp E/kT$. On obtient $E = 0,33$ eV et $\tau_\infty = 10^{-24}$ sec.

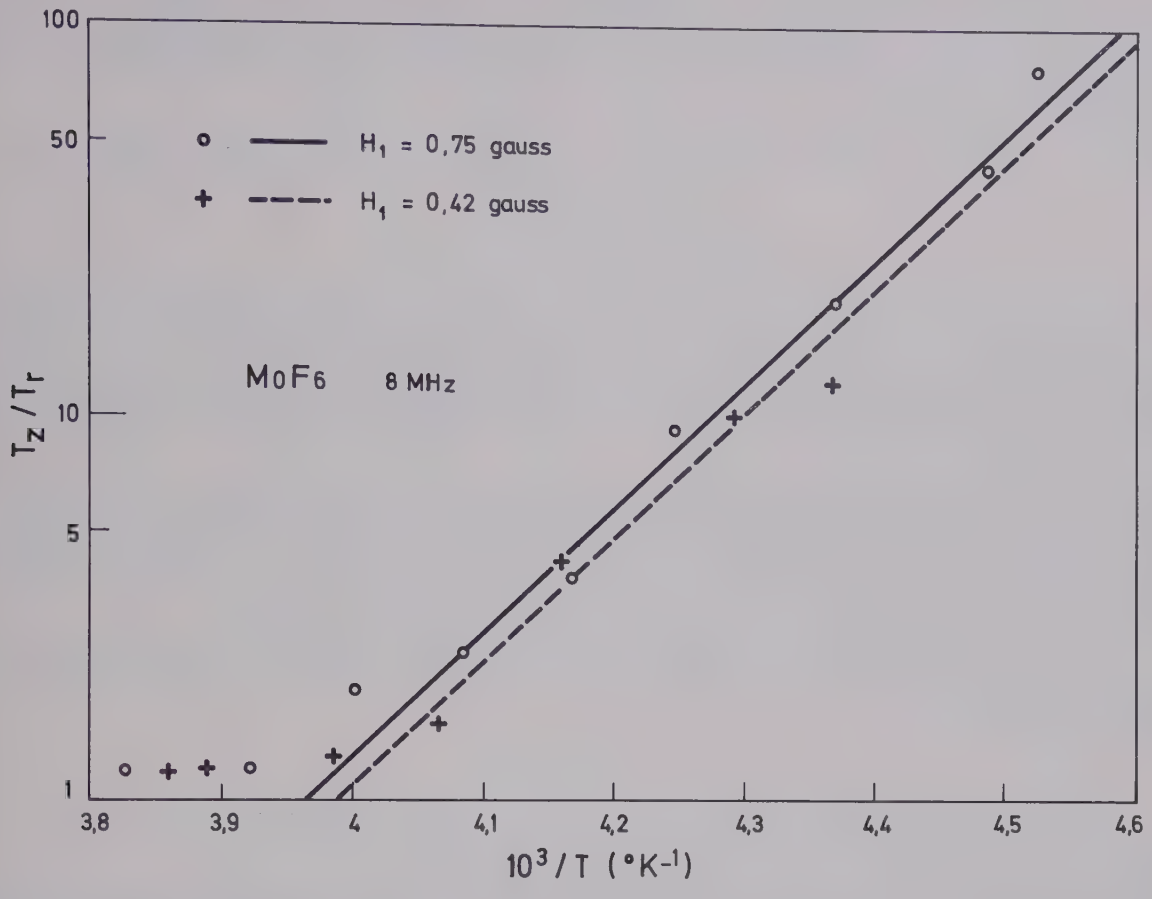

Figure 15 - Variation du rapport Tz/T_r avec la température. On observe l'existence d'un mécanisme thermiquement activé dont on mesure l'énergie d'activation. La droite en traits pointillé ($H_1 = 0,42$ gauss) est déduite de la droite en trait plein ($H_1 = 0,75$ gauss) dans l'hypothèse de non-corrélation entre les mouvements des molécules. Aux plus hautes températures le mouvement est rapide et Tz/T_r devient constant (rétrécissement extrême).

Aux températures les plus hautes, les points expérimentaux ne sont plus sur les droites, mais T_z/T_r devient constant et de l'ordre de l'unité. On a donc atteint la région où $\omega\tau \ll 1$, où comme on l'a vu :

$$T_z \simeq T_x \simeq 2\ T_D$$

et

$$\frac{T_z}{T_r} = \frac{H_1^2 + 2\ H_L^2}{H_1^2 + H_L^2}$$

ne dépend plus de la température.

Quand les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique, on est dans la région de transition $\omega\tau \simeq 1$. On vérifie qu'en effet on a alors $T_z/T_r \simeq 1$.

Pour atteindre le rapport T_x/T_D, c'est-à-dire pour avoir des renseignements sur la corrélation entre les mouvements des différentes molécules, il faut mesurer le rapport T_z/T_r à plusieurs valeurs de H_1. La droite tracée sur la figure 15 pour $H_1 = 0,42$ gauss est déduite de la première droite ($H_1 = 0,75$ gauss) dans l'hypothèse où la corrélation est nulle ; en d'autres termes, les équations des droites sont données par la formule (23). A - 40°C par exemple, on trouve $T_z/T_x \simeq 16$ et $T_z/T_D \simeq 12$; avec la valeur de T_z (le T_1 conventionnel) de 25 sec citée dans la référence 12, ceci conduit à $T_x \simeq 1,5$ sec et $T_D \simeq 2$ sec. Les points expérimentaux confirment, encore qu'avec une

précision faible, l'hypothèse de non corrélation. On peut, à vrai dire s'attendre à ce que des mouvements aussi peu fréquents soient peu corrélés. Si le temps de saut d'une molécule est de l'ordre de 10^{-12} sec et si le temps de vie d'une molécule est 10^{-7} sec, on a dans l'échantillon une molécule qui tourne sur 10^{5}. L'énergie d'un phonon est environ 10^{-2} eV ; pour effectuer sa rotation, une molécule doit donc absorber un grand nombre de phonons. On peut concevoir qu'elle diffuse ensuite ces phonons dans toutes les directions, et qu'il est peu probable qu'une molécule voisine tourne au même moment.

D - CONCLUSION

Les effets des déplacements chimiques sont très sensibles sur les spectres de résonance magnétique des hexafluorures, même à l'état solide ; nous en avons déduit que les molécules d'hexafluorures qui sont des octaèdres réguliers en phase vapeur ou liquide sont déformées en phase solide, où elles présentent un axe long et deux axes courts. Ces déformations sont l'effet du réseau, c'est-à-dire des interactions entre les molécules et les positions des axes longs des octaèdres sont liées au réseau cristallin.

La molécule occupe bien entendu dans le cristal, une position où son énergie potentielle est minimum ; mais du fait de la haute symétrie de la molécule gazeuse, il existe au total six positions, toutes superposables, où l'énergie potentielle de la molécule a la même valeur minimum. La molécule évolue entre ces six positions par des rotations qui échangent les trois axes F - F, nous avons atteint cette conclusion par l'étude de la forme de la raie d'absorption sous l'action combinée de l'anisotropie des déplacements chimiques et des mouvements moléculaires.

Les études de relaxation des paragraphes B et C ont montré que le mouvement des molécules est un processus activé, décrit par une loi d'Arrhénius. Le temps de vie τ d'une molécule dans une position est :

$$\tau = \tau_{\infty} \exp E/kT$$

L'énergie d'activation est de 0,72 eV pour UF_6 et et 0,33 eV pour MoF_6 et la fréquence du mouvement est environ 0,25 MHz pour UF_6 à 10°C et 5 MHz pour MoF_6 à - 50°C.

L'énergie d'activation, qui donne un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction entre les molécules est un bon accord avec la valeur de l'énergie de sublimation de 0,52 eV à 300°K [7] dans UF_6. Sa valeur élevée permet d'éliminer le mouvement par l'effet tunnel à partir d'un état vibrationnel excité. Le caractère compact plus important dans UF_6 se traduit par un mouvement plus lent. Nous avons vu également qu'il est possible de regarder les rotations des molécules comme indépendantes, le degré de corrélation entre les mouvements des différentes molécules étant négligeable.

Il faut donc se représenter la molécule d'hexafluorure comme effectuant dans le cristal des oscillations d'ensemble (librations) de fréquence environ 10^{12} cps (fréquence type pour les phonons) autour d'une de ses positions d'équilibre. Au bout d'un temps d'environ 0,5 μ sec à 20°C, la molécule effectue un saut de durée négligeable ($\sim 10^{-12}$sec) et retombe dans une position d'équilibre voisine, où elle se redéforme pour acquérir un axe long dans la position imposée par le réseau cristallin.

Les importants facteurs de diffusion des fluors, observés par HOARD et STROUPE dans leur étude cristallographique sont probablement dûs aux mouvements de libration dont nous venons de parler puisque des mouvements de rotation proprement dits, outre qu'ils durent un temps négligeable ne donnent pas de diffusion au voisinage des positions d'équilibre. Nous allons voir que ces mouvements qui ne peuvent être vus en absorption infra-rouge, puisqu'ils ne s'accompagnent d'aucune variation de moment dipolaire, ne peuvent pas non plus être détectés par les mesures thermodynamiques.

Le temps d'une rotation peut être estimé à $\tau_r = 10^{-12}$ sec (période d'une libration). L'énergie totale du cristal est augmentée de l'énergie de toutes les molécules activées :

$$\varsigma W = E \times \frac{\tau_r}{\tau} = \frac{\tau_r}{\tau_{\infty}} E\, e^{-E/kT}$$

Il en résulte un accroissement de chaleur spécifique :

$$\varsigma C = \frac{\tau_r}{\tau} \frac{E^2}{kT^2}$$

Par exemple à 300°K, on trouve :

$$\varsigma C \simeq 1,6\ 10^{-4}\ \text{cal/mole/°}$$

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de l'erreur des valeurs expérimentale [7]. L'entropie correspondante est :

$$\varsigma S = \int_0^T \varsigma C \frac{dT}{T} = \int_0^T \frac{\tau_r}{\tau} \frac{E^2}{kT^2} \frac{dT}{T}$$

$$\varsigma S = k \frac{\tau_r}{\tau} \left[1 + \frac{E}{kT} \right] \simeq 2,10^{-6}\ \text{cal/mole à 300°K.}$$

Cette valeur très faible modifie le coefficient du viriel trouvé expérimentalement et indiqué dans le chapitre I, de façon négligeable.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES HEXAFLUORURES LIQUIDES [33]

A - RELAXATION DES FLUORS DANS MoF_6, WF_6 et UF_6 LIQUIDES

Les mécanismes de relaxation des fluors, efficaces dans les hexafluorures solides sont liés aux mouvements des molécules (voir Chapitre III), ils existeront donc encore dans les hexafluorures en phase liquide. Là encore l'étude de la relaxation en fonction de la fréquence permettra de séparer les contributions des différents mécanismes. Nous verrons toutefois que l'interaction spin-rotation, mécanisme inexistant pour les hexafluorures solides est dominante pour les hexafluorures liquides.

L'étude de la relaxation permettra de mesurer certains paramètres des mouvements moléculaires dans les hexafluorures liquides. Ces molécules à symétrie sphérique sont très adaptées en particulier à l'étude des mouvements de rotation des molécules : elles ne possèdent qu'un seul moment d'inertie I (par rapport à un diamètre) et les rotations autour de tous les axes seront équivalentes.

I - MECANISME DE RELAXATION

Toutes les interactions magnétiques auxquelles sont soumis les moments magnétiques des noyaux de fluor dans les hexafluorures liquides sont modulées rapidement par les mouvements moléculaires et deviennent des mécanismes de relaxation. On détermine ainsi trois mécanismes de relaxation possibles :

1/Modulation des interactions dipolaires magnétiques. L'expression du couplage dipolaire magnétique qui existe entre deux noyaux de fluor a été donnée dans l'Appendice I. L'interaction dépend de la grandeur et de l'orientation du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$ qui joint les deux noyaux de fluor, et est donc variable avec l'orientation de la molécule. Il faut distinguer les couplages intermoléculaires et intramoléculaires, pour lesquels seule l'orientation du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$ est variable.

La contribution intermoléculaire dépend bien sûr des mouvements de translation et HUBBARD [34] en a donné une expression sous forme d'une série infinie dont les trois premiers termes sont dans le cas d'une molécule MF_6 :

$$(1) \qquad \left.\frac{1}{T_1}\right|_{\text{d inter}} = \frac{\pi \gamma^4 \hbar^2}{10} \frac{\tau_o}{a_o^6} \left[1 + \frac{0,233}{2} \left(\frac{b}{a_o}\right)^2 + \frac{0,15}{4} \left(\frac{b}{a_o}\right)^4 + \ldots \right]$$

a_o est le rayon de la phère à laquelle la molécule est assimilée, b la distance F-F intramoléculaire la plus courte et τ_o le temps de corrélation du mouvement de translation de la molécule (par exemple le temps pendant lequel l'atome M bouge d'une distance a_o).

Il est simple d'obtenir, par un calcul analogue à celui du temps de relaxation des fluors dans le solide (Chapitre II, B) la contribution intramoléculiaire, pour laquelle seule l'orientation du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$ est modulée. Le résultat est :

$$(1') \qquad \left.\frac{1}{T_1}\right|_{\text{d intra}} = \frac{99}{16} \frac{\gamma^4 h^2}{b^6} \tau$$

On peut voir à l'aide d'une théorie simplifiée du mouvement des molécules dans un liquide, que nous citerons plus loin (équation de Stokes), que le temps de corrélation de la translation τ_0 est environ dix fois plus faible que celui de la rotation. La contribution intermoléculaire est donc environ le dixième de la relaxation totale, et nous le négligerons dans les considérations d'ordres de grandeur qui suivent, prenant :

$$(2) \qquad \left.\frac{1}{T_1}\right|_d = \frac{99}{16}\frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6}\,\tau$$

2/ L'anisotropie du déplacement chimique des fluors, combinée avec le mouvement moléculaire entraîne une modulation de l'énergie Zeeman des fluors, ainsi que nous l'avons vu dans l'étude du solide. Naturellement dans le liquide, la molécule occupe successivement toutes les orientations au cours du temps, et non plus seulement les six positions permises dans le solide. La formule de la contribution correspondante à la vitesse de relaxation est donc différente de la formule (25) du Chapitre II :

$$(3) \qquad \left.\frac{1}{T_1}\right|_a = \frac{8}{15}\,a^2\,\pi^2\,\nu^2\,\tau$$

a est l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique d'un fluor, que nous avons bien sûr choisi à symétrie axiale autour de la liaison Mo-F, W-F ou U-F. Nous supposerons que les anisotropies ont les mêmes valeurs dans le liquide et dans le solide où sur les deux sites on avait a = 300 10^{-6}, 500 10^{-6} et 650 10^{-6} respectivement pour MoF_6, WF_6 et UF_6 (voir Chapitre I, A et B). ν est la fréquence de résonance et τ est le temps de corrélation de l'orientation de la molécule, qui intervenait déjà dans la contribution dipolaire à la vitesse de relaxation.

3/ Dans les liquides une troisième interaction peut a priori participer à la relaxation des noyaux de fluors : l'interaction spin-rotation. Une molécule qui tourne, ce sont des charges en mouvement, donc des courants et donc des champs magnétiques qui se couplent aux moments magnétiques des noyaux de fluor. Quand les mouvements moléculaires modulent la vitesse de rotation de la molécule, ils modulent cette interaction qui constitue donc un mécanisme de relaxation. Nous analyserons quantitativement l'interaction spin-rotation au paragraphe suivant ; disons ici simplement ce qui résulte de l'Appendice I (formule 25), que la vitesse de relaxation correspondante peut s'exprimer par :

$$(4) \qquad \frac{1}{T_{1sr}} = 2\,c^2\,\tau_J$$

c caractérise l'intensité de l'interaction spin-rotation, et τ_J est le temps de corrélation du moment angulaire $\hbar J$ de la molécule. Soulignons que τ_J est a priori différent de τ (*), auquel il ne peut être relié que grâce à une théorie du mouvement moléculaire.

Le seul de ces trois mécanismes à dépendre de la fréquence de résonance est le deuxième, l'influence combinée de l'anisotropie du déplacement chimique et de la rotation des molécules. Ainsi l'étude de la variation du temps de relaxation en fonction de la fréquence de résonance, qui dans les solides a fourni les valeurs des anisotropies a des déplacements chimiques, indiquera seulement dans les liquides, dans quelle mesure l'interaction spin-rotation participe à la relaxation.

Les temps de relaxation ont été mesurés à des fréquences allant de 2 à 56,4 MHz par la méthode de passages adiabatiques répétés que nous avons citée au Chapitre I. Les temps de relaxation sont indépendants de la fréquence de résonance et valent :

$T_1 = 0,85 \pm 0,08$ s. pour MoF_6 à 25°C.

$T_1 = 1,2 \pm 0,1$ s. pour WF_6 à 25°C.

$T_1 = 0,28 \pm 0,03$ s. pour UF_6 à 65°C.

(*) On peut s'en rendre compte à l'aide du modèle simple d'un solide en rotation autour d'un axe. Si la vitesse angulaire change souvent, le solide effectue des petites oscillations autour de sa position initiale et sa position change peu (τ_J court, τ long) ; au contraire si la vitesse change peu, la rotation du solide est de grande amplitude (τ_J long, τ court).

Les deux premiers mécanismes de relaxation sont, d'après les formules (2), (3), (4), équivalents à 116 MHz pour MoF_6, 70 MHz pour WF_6 et 60 MHz pour UF_6. A la fréquence maximum que nous avons utilisée, 56,4 MHz la contribution de l'anisotropie à la relaxation est environ 16 %, 80 % et 100 % de la contribution de l'interaction dipolaire respectivement pour les trois hexafluorures. Donc puisqu'aucune variation du temps de relaxation n'a pu être décelée entre 56,4 et 2 MHz, c'est que le troisième mécanisme, l'interaction spin-rotation, est dominant. Ceci est d'ailleurs d'autant plus net que l'anisotropie est plus grande : pour UF_6 par exemple l'interaction spin-rotation contribue pour au moins 90 % à la relaxation totale à 10 MHz. La considération plus quantitative du mouvement moléculaire montrera au chapitre suivant que c'est probablement par un facteur de l'ordre de 1 000 que l'interaction spin-rotation domine les autres contributions à 10 MHz.

II - L'INTERACTION SPIN-ROTATION

Les composantes du tenseur d'interaction spin-rotation ou, ce qui revient au même, le champ magnétique qui s'exerce sur un noyau du fait de la rotation d'une molécule, se mesure expérimentalement par des expériences de jets moléculaires. Ces expériences n'ont pas été faites dans les hexafluorures MoF_6, WF_6 et UF_6, à notre connaissance. Mais heureusement, l'interaction spin-rotation n'est pas sans rapport avec les déplacements chimiques, que l'on peut mesurer en résonance magnétique (voir Appendice I et réf. 35) ; ceci vient, fondamentalement, du théorème de Larmor qui indique que l'action sur un système d'un champ magnétique, ou d'une rotation est identique. WICK [36] a remarqué, en 1933, que la rotation d'une molécule ne doit pas être traitée comme la rotation d'un corps solide, mais qu'en fait, elle modifie sa fonction d'onde électronique. Même si la molécule est diamagnétique ($^1\Sigma$) -cas des hexafluorures que nous étudions- ceci entraîne l'apparition de faibles champs magnétiques. Ces champs magnétiques sont proportionnels au moment angulaire $\hbar\,\mathbf{J}$ de la molécule et se couplent aux spins $\mathbf{S}$ des noyaux par un hamiltonien qui s'écrit au premier ordre en $\mathbf{J}$:

$$\mathcal{H}_{sr} = -\,\hbar\,\mathbf{S}\,.\,\mathbf{C}\,.\,\mathbf{J} \tag{5}$$

$\mathbf{C}$ est le tenseur d'interaction spin-rotation et nous allons montrer qu'il peut se déduire du tenseur de déplacement chimique du noyau étudié, d'une façon particulièrement simple si la molécule est à symétrie sphérique, comme les molécules d'hexafluorures.

Dans ce cas en effet, le tenseur d'inertie de la molécule à son centre est un scalaire I et son vecteur vitesse angulaire $\omega = (\hbar/I)\mathbf{J}$ est fixe (même par rapport à la molécule) quand $\mathbf{J}$ est donné. L'hamiltonien du système d'électrons de la molécule est :

$$\mathcal{H} = -\,\frac{\hbar^2}{2m}\,\Delta^2 + V(t) \tag{6}$$

où V(t), énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux est une fonction du temps périodique de fréquence $\omega/2\pi$.

On peut rendre cet hamiltonien stationnaire en se plaçant dans un référentiel tournant avec la molécule. Le passage à un tel référentiel se fait en posant :

$$\psi = \Phi \exp\left(-\,i\,\frac{\hbar}{I}\,\mathbf{J}\,\mathbf{L}_o t\right) \tag{7}$$

où ψ et $\hbar\,\mathbf{L}_o$ sont la fonction d'onde et le moment angulaire des électrons dans le référentiel du laboratoire.

L'équation de Schrödinger

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\,\mathcal{H}\psi \tag{8}$$

devient ainsi

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left[\mathcal{H} - \frac{\hbar^2}{I}\,\mathbf{J}\,\mathbf{L}_o\right]\Phi \tag{9}$$

où $\mathcal{H}_o = (\exp \frac{i\hbar}{I} \mathbf{J}\,\mathbf{L}_o\ t)\ \mathcal{H}\,(\exp -\frac{i\hbar}{I} \mathbf{J}\,\mathbf{L}_o\ t)$ est l'hamiltonien électronique quand la molécule est au repos. L'hamiltonien effectif étant indépendant du temps, la fonction d'onde électronique dans le référentiel tournant peut maintenant être choisie stationnaire, sa partie indépendante du temps φ, étant solution de l'équation :

$$\left[\mathcal{H}_o - \frac{\hbar^2}{I} \mathbf{J}\,\mathbf{L}\right]\varphi = E\,\varphi \tag{10}$$

$\hbar\,\mathbf{L}$ est maintenant le moment angulaire des électrons dans le référentiel tournant, et l'énergie E comprend l'énergie cinétique de rotation de la molécule.

L'équation (10) montre que l'effet d'une rotation, qui introduit dans l'hamiltonien un terme perturbateur $-\hbar^2/I\ \mathbf{J}\,\mathbf{L}$ est équivalent à celui d'un champ magnétique $\mathbf{H}$, qui introduit un terme $-\beta\,\mathbf{H}\,\mathbf{L}$ (voir Appendice I). On peut en déduire une relation entre les tenseurs d'interaction spin-rotation $\mathbf{C}$ et de déplacement chimique σ. Puisqu'un champ magnétique $\mathbf{H}$ se couple avec le spin $\mathbf{S}$ d'un noyau par l'hamiltonien $-\gamma\hbar\mathbf{S}.\ \sigma.\ \mathbf{H}$, une rotation se couplera par l'hamiltonien $-\gamma\,\mathbf{h}.\mathbf{S}.\ \sigma\left(\frac{\hbar^2}{I\beta}\ \mathbf{J}\right) = -\hbar\ \mathbf{S}.\ \mathbf{C}.\ \mathbf{J}$ où

$$\mathbf{C} = \frac{\gamma\,\hbar}{\beta}\,\frac{\hbar}{I}\,\sigma \tag{11}$$

Le raisonnement précédent est en fait très simplifié et n'est valable que grâce aux remarques qui suivent :

1/ Dans le calcul du déplacement chimique, nous avons pris le moment angulaire au noyau considéré, et non pas au centre de la molécule. En fait on peut prendre le moment angulaire au noyau étudié également pour le calcul du champ magnétique dû à la rotation. Comme l'a remarqué WICK [36], en effet, la différence entre les opérateurs de perturbations dans les deux cas correspond à une translation uniforme de la molécule. Les formules de Lorentz montrent que celle-ci ne pourra pas affecter beaucoup la valeur du champ magnétique au noyau, qui occupe dans la molécule une position où le champ électrique est nul en première approximation.

2/ Nous avons, dans le calcul, négligé le champ magnétique dû à la rotation de la molécule comme un corps solide. Ce champ magnétique peut être calculé d'après la loi de Biot et Savart, en électromagnétisme classique. Il comprend une partie due à la présence des charges des autres noyaux et une partie due à la présence des électrons. Pour un hexafluorure, on calcule facilement que le terme nucléaire n'est que quelques centièmes du champ total. Quant au terme électronique il est proportionnel à $\langle 1/r_K \rangle$, comme le terme diamagnétique du déplacement chimique (formule de Lamb), c'est-à-dire qu'il sera faible devant l'interaction spin-rotation totale dès que le terme diamagnétique du déplacement chimique sera faible devant le terme paramagnétique. On sait que ceci est le cas pour les noyaux de fluor, si bien que l'erreur due à cette approximation ne devrait pas excéder 10 %.

Une formule plus complète que (11) a été donnée par FLYGARE d'après la considération détaillée de l'hamiltonien d'interaction [37]. On peut s'attendre à ce que la formule simplifiée soit d'autant meilleure que le terme diamagnétique du déplacement chimique est plus faible devant le terme paramagnétique. Elle doit donc être satisfaisante dans les hexafluorures MoF_6 et WF_6 et surtout dans UF_6 où comme nous l'avons vu les raies de résonance sont fortement déplacées vers les champs faibles. Pour vérifier la validité de la formule (11) nous l'avons d'abord appliquée aux fluorures CF_4 et SF_6 où les déplacements chimiques moyens et les interactions spin-rotation sont connus indépendamment. On obtient $3,7 \times 10^4$ sec^{-1} et $2,3 \times 10^4$ sec^{-1} pour CF_4 et SF_6 respectivement, au lieu des valeurs $3,64 \times 10^4$ sec^{-1} et $2,83 \times 10^4$ sec^{-1} des interactions spin-rotation moyennes, mesurées par les expériences de jets moléculaires [38].

Tableau IV

	σ_o ppm	$\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ ppm	$C_o \times 10^{-4}$ sec^{-1}	$A \times 10^{-4}$ sec^{-1}
MoF_6	614	300	2,03	0,99
WF_6	571	500	1,89	1,65
UF_6	1 092	650	3,61	2,14

Composantes des tenseurs de déplacements chimiques et d'interactions spin-rotation dans les hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium. Les déplacements chimiques moyens ont été déduits des spectres à haute résolution et les anisotropies de la dépendance en champ des temps de relaxation spins-réseau dans les solides. Les paramètres des interactions spin-rotation ont ensuite été calculés comme il est expliqué dans le texte.

Le tableau IV indique les composantes des tenseurs de déplacements chimiques des hexafluorures MoF_6, WF_6 et UF_6, déduites de la position des raies de résonance dans le liquide et de l'étude de la relaxation dans le solide, ainsi que les composantes des tenseurs d'interaction spin-rotation, calculées à partir des déplacements chimiques par la formule (11).

La rotation des molécules crée donc un champ magnétique d'environ 1 gauss par unité de J_x aux noyaux de fluor. Les distances métal fluor dans les hexafluorures étudiés sont environ 1,9 Å et leur moment d'inertie environ $0,45 \times 10^{-37}$ cgs. Cette valeur assez importante entraîne des rotations rapides des molécules. Si l'on applique le principe d'équipartition de l'énergie au mouvement de rotation : $\hbar^2 \langle J_x^2 \rangle = I\,kT$ où J_x est une composante de $\mathbf{J}$ et k la constante de Boltzmann, on trouve des valeurs de $\langle J_x^2 \rangle$ d'environ 50 à la température de 70°C. La rotation des molécules d'hexafluorures crée donc un champ d'environ 50 gauss au noyau de fluor. Ce champ magnétique modulé par le mouvement moléculaire sera un mécanisme de relaxation efficace des noyaux de fluor si le temps de corrélation correspondant, que nous examinerons au Chapitre suivant, n'est pas trop court. Nous démontrons auparavant, dans le paragraphe suivant, la formule de la vitesse de relaxation par l'interaction spin-rotation.

III - RELAXATION PAR L'INTERACTION SPIN-ROTATION

L'analyse complète de la relaxation par l'interaction spin-rotation a été effectuée par HUBBARD, d'une manière assez compliquée [34]. Nous donnons ici une démonstration plus simple de la formule donnant la vitesse de relaxation ; nous montrons aussi que les conditions données par HUBBARD pour sa validité sont trop restrictives, ce qui permettra de l'appliquer aux hexafluorures.

L'interaction spin-rotation crée au noyau un champ magnétique aléatoire $\mathbf{h}(t)$ tel que $\gamma\,\mathbf{h}(t) = \mathbf{C}.\mathbf{J}$. On peut ainsi utiliser la formule (19) de l'Appendice I et on obtient :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\gamma^2 \int_0^{\infty} \langle \mathbf{h}_{\perp}(o)\, \mathbf{h}_{\perp}(t) \rangle\, e^{2i\pi\nu t}\, dt + \text{compl. conj.} \tag{12}$$

où $\mathbf{h}_{\perp}$ est la projection du champ magnétique $\mathbf{h}$, sur un plan perpendiculaire au champ magnétique extérieur.

La partie scalaire et la partie anisotrope (à moyenne nulle) de l'interaction ont des comportements différents. Pour la partie scalaire, $\mathbf{h} = (C_o/\gamma)\,\mathbf{J}$ est simplement proportionnel à $\mathbf{J}$ et la vitesse de relaxation est

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2\, C_o^2 \int_0^{\infty} \langle J_x(o)\, J_x(t) \rangle\, e^{2i\pi\nu t}\, dt + \text{compl. conj.} \tag{13}$$

τ_J est le temps de corrélation du module de $\mathbf{J}$, supposé égal à celui d'une composante quelconque J_x de $\mathbf{J}$ dans le référentiel du laboratoire. Si la condition de rétrécissement extrême est valide ($2\pi\nu\tau_J \ll 1$, ν étant la fréquence de Larmor), on obtient

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2\, C_o^2\, \langle J_x^2 \rangle\, \tau_J \tag{13'}$$

Au contraire, la partie anisotrope de l'interaction spin-rotation est modulée même si l'orientation seule de la molécule change, **J** ne variant que peu. Le champ magnétique $\mathbf{h}(t)$ s'exprime dans le système d'axes constitué par la molécule et où le champ magnétique extérieur a les coordonnées xH, yH et zH ($x^2 + y^2 + z^2 = 1$) et le tenseur d'interaction spin-rotation les composantes $C_{\parallel}$ et $C_{\perp}$ ($C_{\perp} - C_{\perp} = A$). Si le noyau étudié se trouve sur l'axe x, les coordonnées de $\mathbf{h}$ et $\mathbf{h}_{\perp}$ sont :

$$\mathbf{h} = \frac{1}{3}\frac{A}{\gamma} \begin{vmatrix} -2\,J_x \\ J_y \\ J_z \end{vmatrix} \tag{14}$$

$$\mathbf{h}_{\perp} = \frac{1}{3}\frac{A}{\gamma} \begin{vmatrix} -2\,J_x\,(1 - x^2) - xy\,J_y - xz\,J_z \\ 2\,J_x\,xy + (1 - y^2)\,J_y - yz\,J_z \\ 2\,J_x\,zx - yz\,J_y + (1 - z^2)\,J_z \end{vmatrix} \tag{14'}$$

Si **J** change beaucoup plus vite que l'orientation de la molécule, c'est-à-dire si τ_J est très inférieur au temps de corrélation τ de l'orientation (*), on peut prendre une moyenne de la fonction de corrélation sur toutes les orientations et on obtient :

$$\gamma^2 < \mathbf{h}_{\perp}(0)\ \mathbf{h}_{\perp}(t) > = \frac{4}{9} A^2 < J_x(0)\ J_x(t) >$$

J_x étant la projection de **J** sur un axe quelconque dans le référentiel du laboratoire. La vitesse de relaxation totale est ainsi :

$$\frac{1}{T_1} = 2\left(C_o^2 + \frac{2}{9}A^2\right) < J_x^2 >\ \tau_J \tag{15}$$

D'un autre côté, si c'est l'orientation de la molécule qui change le plus rapidement ($\tau_J \gg \tau$), **J** est alors fixe dans le référentiel du laboratoire et on obtiendra une contribution d'environ $A^2 < J_x^2 > \tau$ à la vitesse de relaxation. En fait, lorsque $\tau_J \gg \tau$, ce deuxième terme est plus faible que le premier $2\,C_o^2 < J_x^2 >\ \tau_J$, pourvu que A soit inférieur à C_o. Pour les hexafluorures, ainsi qu'on l'a vu dans le paragraphe précédent, on a bien $A < C_o$ et l'emploi de l'équation $\frac{1}{T_1} = 2\,c^2\,\tau_J$ avec $c^2 = \left(C_o^2 + \frac{2}{9}A^2\right) < J_x^2 >$, ne conduira jamais à des erreurs importantes.

Dans ces conditions, puisque C^2 peut être connu à partir des déplacements chimiques, les temps de relaxation donneront la valeur du temps de corrélation du moment angulaire des molécules, τ_J. Munis de ce nouveau paramètre, nous allons examiner un peu plus en détail, dans le paragraphe suivant, les mouvements moléculaires dans les hexafluorures liquides.

B - MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS MoF_6, WF_6 et UF_6 LIQUIDES

C'est certainement dans les liquides qu'il est le plus difficile de décrire les mouvements des molécules ; aucune approximation aisément justifiable ne vient simplifier les calculs : les mouvements sont de grande amplitude, et les interactions entre les molécules sont complexes. Les modèles mis sur pied ont tous un caractère empirique, et de plus aucun modèle satisfaisant ne relie les forces entre molécules, lorsque celles-ci sont complexes, à leur structure électronique.

On peut séparer le mouvement d'une molécule en :

1/ Le mouvement de son centre (mouvement de translation) et,

2/ Le mouvement dans un référentiel lié au centre de la molécule (mouvement de rotation).

(*) Ceci signifie, plus précisément, que l'angle dont la molécule tourne pendant le temps τ_J est très faible (très inférieur à 1 radian). Ceci est le cas pour la majorité des liquides [34].

Les gaz rares, monoatomiques et où le premier type de mouvement existe seul ont été comme il se doit le plus et le mieux étudiés. Dans les hexafluorures, molécules à symétrie sphérique, les mouvements de rotation sont particulièrement simples, les rotations autour de tous les axes étant équivalentes, et ceci rend l'étude des mouvements dans ces liquides très intéressante. Comme on peut trouver dans les hexafluorures des séries de corps à propriétés chimiques et à structures électroniques voisines, on peut espérer qu'il sera possible d'extraire la contribution de la masse de la molécule, par exemple, aux mouvements moléculaires. Les mouvements de translation seront étudiés à partir des coefficients de diffusion, que nous avons mesurés par la méthode des échos de spins, et nous avons vu dans le § A que les mesures de relaxation renseignent sur les mouvements de rotation.

Nous citons dans le paragraphe suivant quelques modèles de mouvements moléculaires, à l'aide desquels nous interpréterons les résultats expérimentaux obtenus dans les hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium liquides.

I - THEORIES [39]

1/ L'équation de diffusion

La condition de continuité appliquée au fluide conduit à écrire l'équation de diffusion

(16) $$\frac{\partial f}{\partial t} = D\Delta f$$

f (M, t) **dM** dt est le nombre de molécules qui se trouvent à l'instant t (à dt près) au point M (à **dM** près), et l'équation de diffusion est bien vérifiée par tous les liquides ; elle rend correctement compte de la variation de f, sauf sur des intervalles de temps très faibles - comparables aux temps caractéristiques des interactions entre molécules. D est le coefficient de diffusion, et la formule d'Einstein en donne une signification physique simple : le déplacement quadratique moyen λ subi par la molécule dans une direction déterminée pendant l'intervalle de temps t est

(17) $$\lambda = (2\,D\,t)^{1/2}$$

D caractérise le transport de la masse dans le fluide, et est relié à la viscosité η par la relation de Stokes-Einstein [40].

(18) $$\eta = \frac{KT}{6\,a_o\,\pi} \cdot \frac{1}{D}$$

où a_o est le rayon de la molécule, assimilée à une sphère.

Deux types de modèles, principalement, ont été avancés pour décrire le mécanisme de la diffusion des molécules, expliquer les valeurs numériques des coefficients de diffusion, et leur variation avec la température : le modèle de "cage" [39] et la théorie du "volume libre" [41].

2/ Le modèle de cage

On regarde la molécule comme située dans une cage limitée par ses voisines, et où elle effectue des vibrations. La molécule pourra s'échapper de sa cage si elle possède une certaine énergie d'activation. Le coefficient de diffusion suit donc, dans ce modèle, une loi de type Arrhénius :

(19) $$D = D_\infty \exp - E/kT$$

L'énergie d'activation E est de l'ordre de grandeur des interactions moléculaires.

3/ La théorie du volume libre

Pour qu'un saut d'une molécule vers une position voisine puisse avoir lieu, il faut sans doute que la molécule possède une énergie suffisante pour franchir une barrière de potentiel, mais il faut également qu'une place vide soit disponible. COHEN et TURNBULL [41] ont développé une théorie où ce dernier facteur est celui qui limite la diffusion des molécules. Dans cette théorie, le coefficient de diffusion s'exprime par

(20) $$D = g\,a^*\,u \exp - V^*/V_f$$

g et γ sont des facteurs géométriques ($g \sim 1/6$ et $\gamma \sim 0,6$), V^* est le volume critique, c'est-à-dire le volume minimum qui doit être disponible au voisinage d'une molécule, pour que celle-ci participe à la diffusion. V_f est le volume libre moyen qui s'exprime par

$$V_f = \alpha \bar{V}_m (T - T_o) - \beta V_p \Delta P \quad (21)$$

Le volume moléculaire moyen $\bar{V}_m$ et le coefficient de dilatation α sont exprimés à $\Delta P = 0$, β est la compressibilité moyenne et V_p le volume moléculaire moyen pour l'accroissement de pression ΔP.

Pratiquement, V^* et T_o sont pris comme des paramètres ajustables. Pour des liquides de Van der Waals, le volume critique V^* est de l'ordre du volume de la molécule mais pour des métaux liquides, il peut être beaucoup plus faible. D'un autre côté, T_o peut être assimilé à la température de transition vitreuse. A cette température, si la cristallisation n'a pas encore eu lieu, la structure de liquide des molécules se fige : la viscosité devient infinie et les mouvements de translation tendent à disparaître.

Différents auteurs ont souligné que la diffusion des molécules dépend des caractéristiques des mouvements de rotation. Ceci est particulièrement clair dans le cas de molécules non sphériques : une rotation peut être nécessaire pour amener la molécule dans une orientation favorable à un saut dans une position voisine. En particulier MATHESON et al. [42] ont montré que la viscosité d'une série d'hydrocarbures suit une loi d'Arrhénius quand le degré de rotation de la molécule est grand et une loi du type de la formule (5) quand la rotation est très empêchée.

II - DESCRIPTION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES

1/ Diffusion des molécules

Les coefficients d'autodiffusion des molécules dans MoF_6, WF_6 et UF_6 liquides ont été mesurés par la méthode des échos de spins avec une précision d'environ 10 % à des températures allant de la température de fusion aux températures où la pression à l'intérieur des tubes échantillons atteint trois atmosphères environ, valeur maximum pour la résistance du tube. Le principe de la méthode, ainsi que divers détails expérimentaux ont été donnés au Chapitre I. Les résultats figurent dans le tableau V et les coefficients de diffusion sont portés en fonction de la température sur la figure 16. Si l'on exprime la variation des coefficients de diffusion par des lois du type de la loi d'Arrhénius, $D = D_\infty \exp - E_t/kT$ (fig. 17), on obtient les paramètres D_∞ et E_t indiqués dans le tableau VI. Les énergies d'activation obtenues sont environ deux fois plus élevées que les énergies d'activation des temps de relaxation (voir plus bas) ; les mouvements de translation sont donc plus difficiles que les mouvements de rotation, ce qui ne saurait surprendre pour ces molécules à haute symétrie.

Tableau V

MoF_6		WF_6		UF_6	
T°C	$D \times 10^5$ (cm^2/sec)	T°C	$D \times 10^5$ (cm^2/sec)	T°C	$D \times 10^5$ (cm^2/sec)
20	2,8	8	3,15	67	7,1
28	3,3	15	3,2	73	9,1
43	4,7	28	4,5	82	9,5
46	4,2	37	4,65	88	10,1
55	5,45	42	5,35	93	11,3
68	6,3	51	5,55	97	13,2
78	7,7	63	6,5	98	12,5

Coefficients de diffusion mesurés dans les hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium par la méthode des échos de spins.

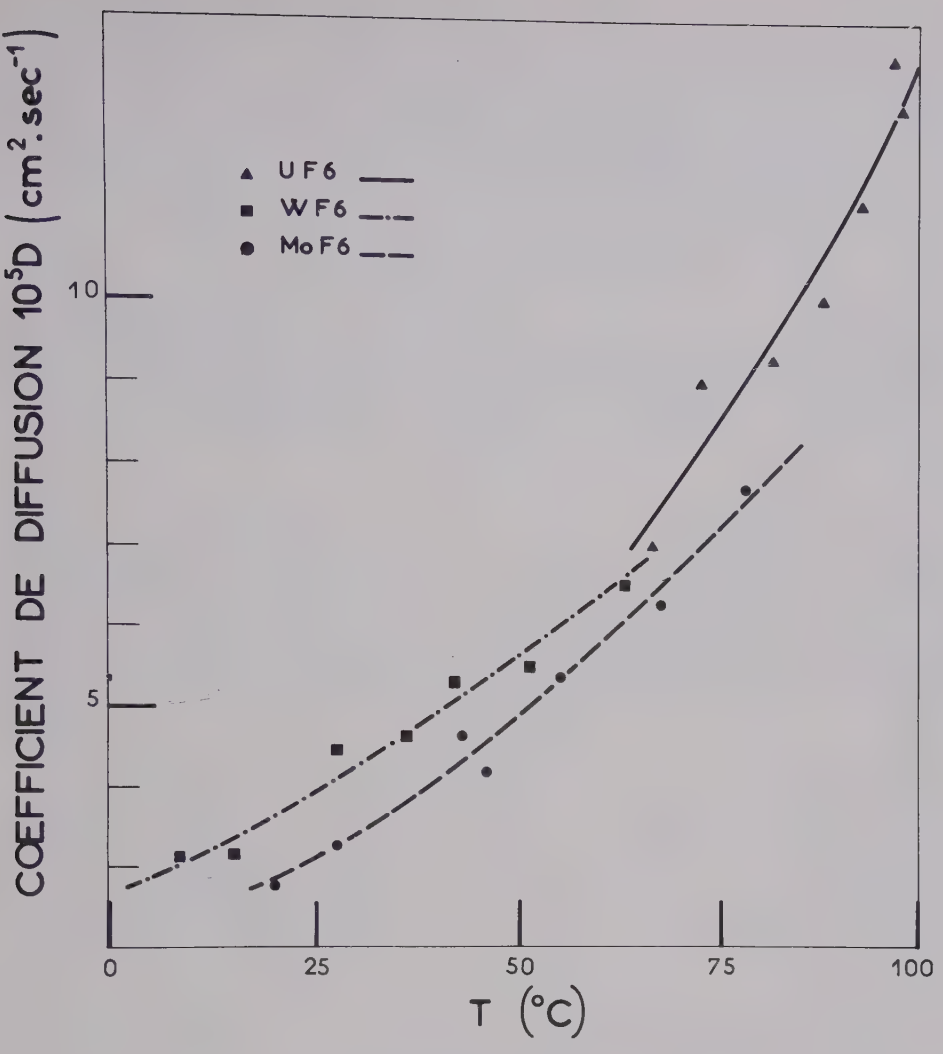

Figure 16 - Variation des coefficients de diffusion de MoF_6, WF_6 et UF_6 liquides, en fonction de la température.

Tableau VI

	T_1 (sec)	E_r (eV)	D_∞(cm^2/sec)	E_t (eV)
MoF_6	0,076	0,07	314.10	0,11
WF_6	0,105	0,06	112.10	0,15
UF_6	0,021	0,08	421.10	0,19

Energies d'activation et facteurs de fréquence des temps de relaxation et des coefficients de diffusion, interprétés d'après la loi d'Arrhénius.

Etant donnée la relative analogie chimique des trois hexafluorures, on devrait pouvoir comparer les coefficients de diffusion par la loi des états correspondants. Les quantités réduites indiquées par cette loi sont

$$\mathcal{D} = D\, M^{1/2}\, P_c^{1/3}\, T_c^{-5/6} \quad \text{et} \quad \mathcal{T} = T/T_c$$

où M est la masse moléculaire et où P_c et T_c sont la pression et la température critiques. Même si ces quantités réduites sont utilisées, les paramètres critiques de MoF_6 et WF_6 étant estimés par la loi des états correspondants, les coefficients de diffusion des trois hexafluorures ne tombent pas sur la même courbe. Ceci peut être dû à ce qu'une forme à deux paramètres du potentiel intermoléculaire -comme le potentiel de Lennard-Jones- d'où l'on peut déduire le principe des états correspondants, décrit très mal les interactions intermoléculaires dans les hexafluorures. En plus, nous sommes ici dans des conditions éloignées des conditions critiques, où la validité de la loi des états correspondants est de toutes façons douteuse.

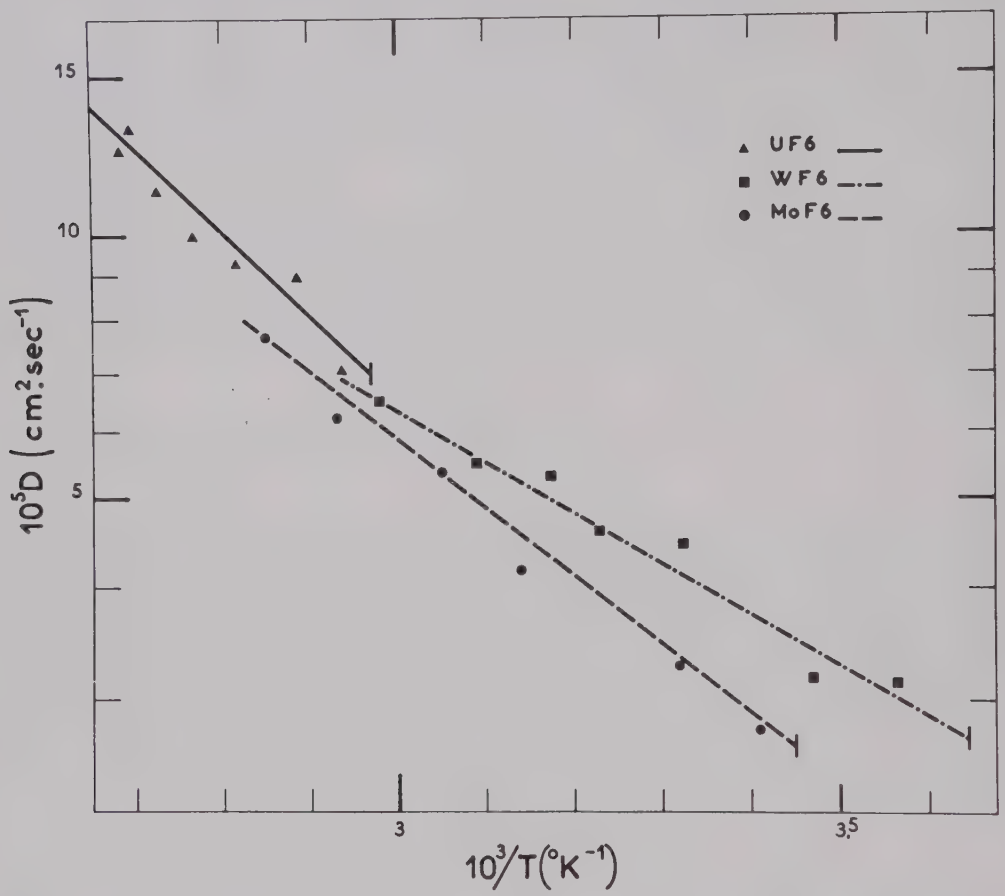

Figure 17 - Diagrammes d'Arrhénius des coefficients de diffusion de MoF_6, WoF_6 et UF_6 liquides .

Si l'on choisit d'interpréter les valeurs des coefficients de diffusion, par la théorie du volume libre de COHEN et TURNBULL, on obtient les valeurs des paramètres citées dans le tableau VII. Pour les estimations de ces paramètres, on a négligé l'effet sur le volume moléculaire de la compressibilité entre O et 3 atmosphères, devant celui de l'échauffement de 20 à 100°C. Le coefficient de dilatation de l'UF_6 liquide est exceptionnellement grand et vaut $5,8 \times 10^{-3}$ [43] ; le coefficient de dilatation de MoF_6 est $1,54 \times 10^{-3}$ [4] et nous supposerons que celui de WF_6 a la même valeur.

Tableau VII

	T_o (°C)	V^*/V (%)
MoF_6	13,5	13
WF_6	- 7	12
UF_6	64	9

Température de transition vitreuse et volume libre, déduits des coefficients de diffusion par la théorie de COHEN et TURNBULL.

Les températures de référence T_o obtenues pour MoF_6 et WF_6 sont dans le domaine d'existence de la phase solide haute température. Nous avons vu que dans la théorie de COHEN et TURNBULL, cette température correspond à la transition vitreuse du liquide surfondu où les mouvements deviennent extrêmement lents. Weinstock a appelé "plastique" cette phase difficile à cristalliser où par ailleurs des mouvements de translation des molécules ont lieu, comme le montre la faible largeur des raies de résonance magnétique nucléaire : il est tout à fait possible que le comportement de cette phase soit dû à l'existence d'une transition vitreuse.

Pour UF_6 au contraire, où aucune phase intermédiaire n'a été observée, la température T_o calculée est seulement légèrement inférieure à la température de fusion.

2/ Degré de rotation des molécules

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la mesure du temps de relaxation des fluors, donne le temps de corrélation τ_J de la vitesse angulaire de la molécule. L'image physique du temps de corrélation que nous avons citée dans l'Appendice I, montre que l'angle $\delta\varphi$ dont une molécule tourne en moyenne, avant que son axe de rotation n'ait changé est :

(22) $$\delta\varphi = (kT/I)^{1/2}\ \tau_J$$

Les valeurs de T_1 (et donc de τ_J) ont été mesurées à 10 MHz en fonction de la température entre le point de fusion et la température où la pression de vapeur atteint la valeur maximum admissible, de trois atmosphères. Les résultats sont indiqués dans le tableau VIII. Il faut remarquer que T_1 décroît quand la température croît : ceci est caractéristique de la relaxation par l'interaction spin-rotation, et provient de ce que contrairement à τ, τ_J, temps de corrélation d'une vitesse croît quand la température croît (*). Si l'on représente la variation de T_1 par une loi d'Arrhénius (fig. 18), $T_1 = T_{1\infty} \exp E/kT$, on obtient les paramètres indiqués dans le tableau VI.

Tableau 8

MoF_6		WF_6		UF_6	
T°C	T_1 (sec.)	T°C	T_1 (sec.)	T°C	T_1 (sec.)
18	1,03	10	1,6	71	0,29
20	0,89	20	1,45	75	0,27
28	0,85	33	1,35	83	0,265
33	0,92	38	1,30	88	0,230
43	0,72	47	1,22	92	0,250
55	0,71	58	1,08	96	0,245
63	0,64	65	1,01		
69	0,71				
73	0,65				
84	0,60				

Temps de relaxation longitudinale dans les trois hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium liquides. T_1 décroît quand la température croît, ce qui est caractéristique de la relaxation par l'interaction spin-rotation, dans les liquides non visqueux.

(*) Le modèle proposé dans la note du § A. I du présent chapitre montre qu'en effet τ et τ_J doivent varier en sens contraires. Que τ diminue quand la température croît est visible, d'autre part sur la formule de Stokes-Einstein. On peut remarquer qu'un modèle de chocs, pour les interactions intermoléculaires, et dans lequel τ et τ_J seraient proportionnels est parfaitement inadéquat dans les liquides.

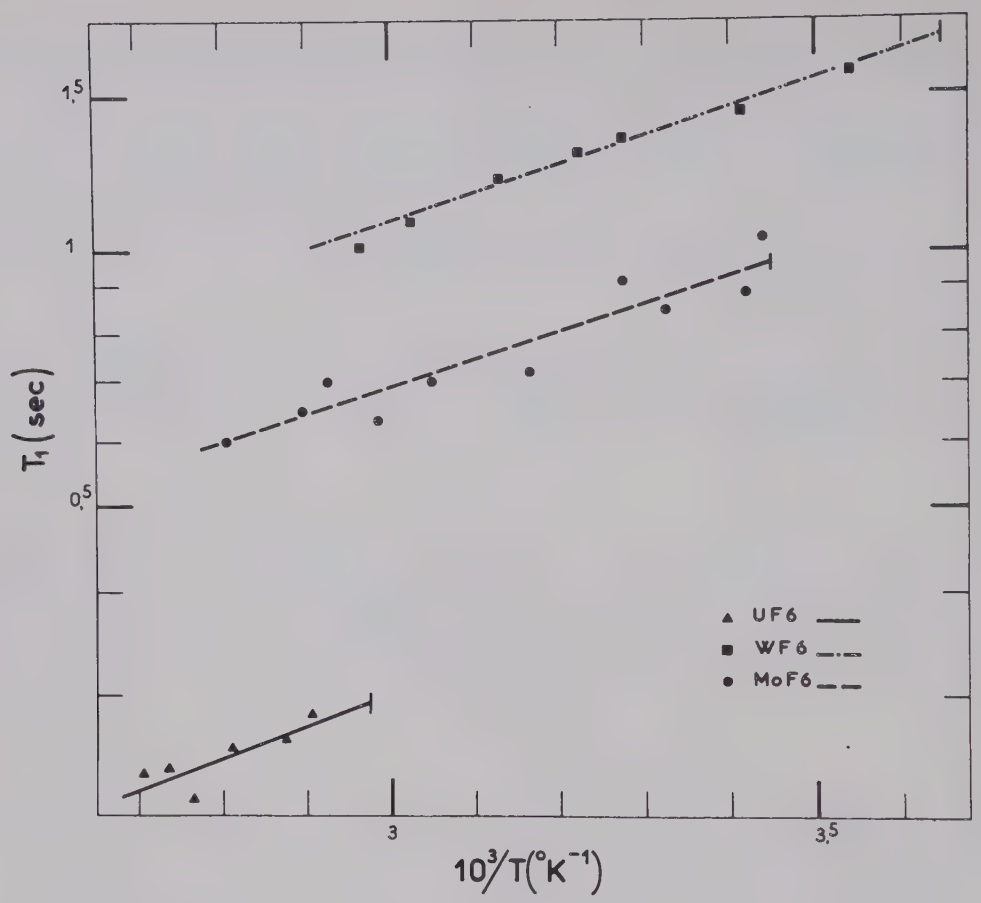

Figure 18 - Diagrammes d'Arrhénius des temps de relaxation de MoF_6, WF_6 et UF_6 liquides. Le temps de relaxation décroît quand la température croît, ce qui est caractéristique de la relaxation par l'interaction spin-rotation.

A 70°C on trouve ainsi par la formule (15) du paragraphe A, $\tau_J = 0,67 \times 10^{-12}$ s. pour MoF_6, $0,47 \times 10^{-12}$ s. pour WF_6 et $0,48 \times 10^{-12}$ s. pour UF_6 et par la formule (22) $\delta\varphi = 55°$ pour MoF_6, 40° pour WF_6 et pour UF_6. L'accroissement de la vitesse de relaxation avec la température est tel que l'angle $\delta\varphi$ croît d'environ 12° quand la température croît de 50°.

On sait que le temps de corrélation τ de l'orientation d'une molécule peut se définir comme l'intervalle de temps qui sépare deux instants où les angles polaires diffèrent d'un angle de 1 radian. Les valeurs des angles $\delta\varphi$ que nous venons de calculer sont justement voisines de 1 radian, et ceci montre que $\tau \simeq \tau_J$. Dans ces conditions les considérations du paragraphe A montrent que la relaxation par l'interaction spin-rotation doit être plus efficace que la relaxation dipolaire par un facteur d'environ $(50/1)^2 = 2\,500$. Ceci confirme la conclusion de l'étude de T_1 en fonction de la fréquence (voir paragraphe A), selon laquelle l'interaction spin-rotation est le mécanisme de relaxation dominant, dans les hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium liquides.

Le degré de rotation des molécules est donc intermédiaire, trop faible pour qu'on puisse regarder la rotation comme libre (par exemple pour des calculs thermodynamiques), mais trop grand pour qu'on puisse par exemple décrire la rotation par une équation de diffusion. Ce degré intermédiaire de rotation explique la faible valeur des entropies de fusion observée par WEINSTOCK (voir Chapitre I) : si la rotation est empêchée dans le liquide, il est normal que l'entropie de fusion (13 u.e. pour UF_6) soit inférieure à l'accroissement d'entropie qu'entraîne le déclenchement d'une rotation libre (22 u.e.). D'un autre côté, le profil des bandes absorption infra-rouge (spectre de vibration-rotation) est peu modifié par la vaporisation, et ceci est en accord avec notre résultat selon lequel le degré de rotation des molécules est non-négligeable dans ces phases liquides.

III - LES COEFFICIENTS DE FRICTION

1/Equation de Langevin

Pour déduire des paramètres cinématiques, que nous avons déterminés, des paramètres dynamiques qui pourront se relier aux interactions intermoléculaires, il faut supposer une certaine forme de loi de mouvement. Les théories des mouvements moléculaires s'appuient souvent sur l'emploi de l'équation de Langevin [33] pour la vitesse $\mathbf{u}$ d'une molécule :

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\gamma \mathbf{u} + 1/m\ \mathbf{r}(t) \tag{23}$$

$m\gamma\mathbf{u}$ est une force de friction proportionnelle à la vitesse et $\mathbf{r}(t)$ est une force aléatoire exercée par le milieu sur la particule étudiée, et dont les fluctuations sont beaucoup plus rapides que celles de la vitesse. Cette dernière condition mérite un commentaire : elle est raisonnable dans l'étude du mouvement d'une grosse particule immergée dans un liquide, mais elle ne peut être appliquée au mouvement des molécules dans un liquide pur, où les interactions ont lieu entre particules identiques.

Pour traiter les mouvements moléculaires, il est donc nécessaire d'abandonner l'hypothèse des fluctuations rapides de la force aléatoire. Suivant MORI et KUBO [44], nous pouvons linéariser l'équation générale du mouvement :

$$d\mathbf{u}/dt = 1/m\ \mathbf{A}(t) \tag{24}$$

où $\mathbf{A}$ est la force totale, aléatoire, qui agit sur la particule. On obtient ainsi une équation de Langevin généralisée :

$$d\mathbf{u}/dt = -\int_{t_o}^{t} \gamma(t - t')\,\mathbf{u}(t')\,dt' + 1/m\,\mathbf{r}(t) \tag{25}$$

La friction constante γ de l'équation de Langevin classique est ainsi remplacée par une friction, fonction retardée du temps. KUBO a montré que la friction est reliée à la corrélation de la force aléatoire $\mathbf{r}(t)$: sa transformée de Fourier-Laplace obéit à l'équation :

$$m\gamma[\nu] = m\int_{o}^{\infty} e^{-2i\pi\nu t}\,\gamma(t)\,dt = \frac{1}{m\langle u^2\rangle}\int_{o}^{\infty} \langle \mathbf{r}(t_o)\,\mathbf{r}(t_o + t)\rangle\, e^{-2i\pi\nu t}dt \tag{26}$$

$\langle 0 \rangle$ est la moyenne de 0 sur un ensemble en équilibre thermique. L'équation de Langevin classique correspond à $\langle \mathbf{r}(t_o)\,\mathbf{r}(t_o + t)\rangle = K\,\delta(t)$ et donc à une friction γ constante.

On peut supposer qu'une équation analogue à (25) est valable pour le mouvement de rotation également, ce qui s'écrit

$$d\mathbf{J}/dt = -\int_{t_o}^{t} \Gamma(t - t')\,\mathbf{J}(t')\,dt' + 1/\hbar\,\mathbf{R}(t) \tag{27}$$

$\hbar\mathbf{J}$ est le moment angulaire de la molécule, le premier terme du second membre correspond à l'effet du couple de friction et $\mathbf{R}(t)$ est un couple aléatoire qui agit sur la molécule. Comme on avait l'équation (26) on a également

$$I\Gamma[\nu] = 1/I\langle\omega^2\rangle\int_{o}^{\infty} \langle \mathbf{R}(t_o)\,\mathbf{R}(t_o + t)\rangle\, e^{-2i\pi\nu t}\,dt \tag{28}$$

2/ Valeur des coefficients de friction

Des équations stochastiques du type des équations (25) et (27) peuvent se résoudre par l'élégante méthode de RICE [45] : le spectre de puissance de la fonction aléatoire est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, et celle-ci s'obtient directement de la transformation des équations elles-mêmes. Nous avons montré (33) que cette méthode est particulièrement adaptée au calcul des vitesses de relaxation nucléaires dues à l'interaction spin-rotation, puisque celles-ci sont justement proportionnelles aux valeurs des transformées de Fourier des fonctions de corrélation des vitesses, à la fréquence de Larmor des spins (voir équation (13)). Les équations (25) et (27) donnent ainsi :

(29) $$\int_0^\infty \langle u_x(t_0)\, u_x(t_0+t)\rangle\, e^{-2i\pi\nu t}\, dt = \frac{\langle u_x^2\rangle}{2i\pi\nu + \gamma\,[\nu]}$$

et

(30) $$\int_0^\infty \langle J_x(t_0)\, J_x(t_0+t)\rangle\, e^{-2i\pi\nu t}\, dt = \frac{\langle J_x^2\rangle}{2i\pi\nu + \gamma\,[\nu]}$$

u_x et J_x sont les projections de $\mathbf{u}$ et $\mathbf{J}$ sur un axe fixe quelconque.

Le coefficient de diffusion et la vitesse de relaxation due à l'interaction spin-rotation sont ainsi :

(31) $$D = \frac{1}{2t}\lim_{t\to\infty}\langle x^2(t)\rangle = \int_0^\infty \langle u_x(t_0)\, u_x(t_0+t)\rangle\, dt = \frac{\langle u_x^2\rangle}{\gamma\,[0]}$$

(32) $$\frac{1}{T_1} = \left(C_o^2 + \frac{2}{9}A^2\right)\int_0^\infty \langle J_x(0)\, J_x(t)\rangle\, e^{2i\pi\nu t}\, dt + \text{compl. conj} = 2\left(C_o^2 + \frac{2}{9}A^2\right)\mathrm{Re}\,\frac{\langle J\rangle}{2i\pi\nu + \Gamma\,[\nu]}$$

Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion montrent que $\gamma\,[0] = \gamma \sim 10^{14}\ s^{-1}$. Par ailleurs puisque les hexafluorures liquides ne sont pas très visqueux, il est permis de négliger le facteur exponentiel dans la formule (28) et d'écrire $\Gamma\,[\nu] \simeq \Gamma\,[0] = \Gamma$, si ν est la fréquence de Larmor des spins ($\sim$ 10MHz). Si l'on suppose alors que Γ est, comme γ, beaucoup plus grand que la fréquence de Larmor des spins nucléaires, on peut écrire :

(33) $$\frac{1}{T_1} = 2\left(C_o^2 + \frac{2}{9}A^2\right)\frac{\langle J_x^2\rangle}{\Gamma}$$

Il est à remarquer que les approximations que nous avons faites, conduisent à l'emploi de frictions effectives constantes $\gamma\,[0]$ et $\Gamma\,[0]$. Que ces approximations soient valides résulte d'ailleurs de ce que les vitesses de relaxation mesurées sont indépendantes de la fréquence de résonance. Elles justifient le traitement des mouvements moléculaires par l'équation de Langevin classique, pour le calcul des vitesses de relaxation et des coefficients de diffusion dans les liquides non-visqueux. Une vitesse de relaxation dépendante de la fréquence apparaîtrait seulement dans les liquides très visqueux où le temps caractéristique des mouvements moléculaires τ serait tel que $2\pi\nu\tau \gtrsim 1$ où ν est la fréquence de Larmor des spins.

Les valeurs mesurées de D et de T_1 donnent par les formules (31) et (33) les valeurs des coefficients de frictions. A 70°C par exemple, on calcule $\gamma = 2,2 \times 10^{+12}\ s^{-1}$ pour MoF_6, $1,4 \times 10^{+12}\ s^{-1}$ pour WF_6 et $1,05 \times 10^{+12}\ s^{-1}$ pour UF_6, et $\Gamma = 1,5 \times 10^{12}\ s^{-1}$ pour MoF_6, $2,1 \times 10^{12}\ s^{-1}$ pour WF_6 et pour UF_6.

C - CONCLUSION

L'étude de la relaxation en fonction de la fréquence a montré que le mécanisme dominant de la relaxation des fluors dans les hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium liquides est dû à l'interaction spin-rotation. Ce résultat a été confirmé par le fait que dans ces liquides T_1 décroît quand la température croît, ainsi que par les estimations des ordres de grandeur des temps de corrélation. Les composantes des tenseurs d'interaction spin-rotation ont pu être déduites des déplacements chimiques. Dans ces conditions, les valeurs de T_1 ont montré que le degré de rotation des molécules est moyen : environ 45° à 70°C. D'un autre côté, les coefficients de diffusion caractérisent, eux, les mouvements de translation des molécules.

Nous avons cité le critère de MATHESON [42] : le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius si le degré de rotation de la molécule est important (la molécule peut être localisée dans une cage), sinon c'est au contraire la théorie du volume libre de COHEN et TURNBULL qui rendrait compte des variations thermiques du coefficient de diffusion. Le degré de rotation des molécules limité, que nous avons trouvé pour les molécules d'hexafluorures suggère que c'est la thé-

orie du volume libre qui devrait s'appliquer. On trouve alors un volume critique V^* qui n'est qu'environ le dixième du volume moléculaire ; V^* est de l'ordre de grandeur du volume moléculaire, pour les liquides de Van der Waals, mais prend une valeur beaucoup plus faible pour les métaux liquides . Sa faible valeur dans les hexafluorures pourrait signifier qu'il est impossible de leur attribuer un volume de Van der Waals constant ; les couches électroniques externes sont peut-être trop polarisables.

Le formalisme des équations de Langevin montre que les mouvements de rotations et de translations des molécules, peuvent se caractériser par des coefficients de friction Γ et γ respectivement. Il est bien certain que si l'interaction de la molécule avec ses voisines avait la symétrie sphérique, aucun mouvement de rotation ne pourrait avoir lieu. Γ est donc relié à l'anisotropie du potentiel intermoléculaire U. STEELE [46] a plus précisément démontré la formule $\Gamma^2 = (2/I\pi) \langle \delta^2 U/\delta\psi^2 \rangle$ où ψ est l'angle polaire autour du moment angulaire. Les valeurs de Γ déterminées plus haut donnent $\langle \delta^2 U/\delta\psi^2 \rangle = 0,1$ eV pour MoF_6 et 0,2 eV pour WF_6 et UF_6.

D'un autre côté, la théorie de Stokes est fréquemment utilisée pour le calcul des coefficients de friction des molécules. D'après cette théorie, qui s'applique à une sphère de rayon a_o immergée dans un milieu visqueux, le rapport des frictions est $\Gamma/\gamma = 4/3\ a_o^2\ m/I$; m est la masse de la sphère de I son moment d'inertie par rapport à un diamètre. Avec $a_o = 3$ Å, valeur appropriée aux molécules d'hexafluorures, on trouve $\Gamma/\gamma = 9,2$ pour MoF_6, 13,2 pour WF_6 et 15,6 pour UF_6. En fait nos résultats expérimentaux ne vérifient pas la loi de Stokes. Nous avons d'abord trouvé que Γ/γ, proportionnel au produit DT_1 varie avec la température ; ensuite d'après la loi de Stokes ce rapport devrait être environ 1,5 pour MoF_6 et WF_6 et 2 pour UF_6. Il n'est pas étonnant que la loi de Stokes, en fait peu appropriée au mouvement moléculaire, ne soit pas vérifiée ; nous voyons qu'elle surestime le coefficient de friction de rotation par un facteur de l'ordre de 6.

Disons enfin que HUBBARD, utilisant l'équation de Stokes, et un modèle de diffusion pour décrire la rotation des molécules, a montré que le produit des temps de corrélations de l'orientation d'une molécule et de sa vitesse angulaire, était

$$\tau\ \tau_J = I/6\ kT$$

Avec les valeurs de τ_j que nous avons trouvées, $0,67 \times 10^{-12}$ s. pour MoF_6, $0,47 \times 10^{-12}$ s. pour WF_6 et $0,48 \times 10^{-12}$ s. pour UF_6, cette formule donne $\tau = 23,9 \times 10^{-12}$ s. pour MoF_6, $34,1 \times 10^{-12}$ s. pour WF_6 et $33,4 \times 10^{-12}$ s. pour UF_6. Or nous avons vu que, $\delta\varphi$ étant de l'ordre de 1 radian, τ devait être de l'ordre de τ_J. L'équation de Stokes, qui surestime le coefficient de friction de rotation conduit à des valeurs trop importantes des temps de corrélation de l'orientation.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les molécules d'hexafluorures sont des octaèdres réguliers en phase vapeur, et nous avons montré à l'aide de leurs spectres de résonance magnétique à haute résolution, qu'il en est encore ainsi en phase liquide, contrairement à certaines hypothèses.

Nous avons montré que la forme des raies d'absorption de résonance magnétique de l'UF_6 solide est dominée par la présence de déplacements chimiques importants et anisotropes. Son étude nous a permis :

1/ D'établir sans ambiguïté l'existence d'une déformation axiale de l'octaèdre UF_6 en phase solide, confirmée par l'étude de l'absorption infra-rouge à basse température,

2/ De mesurer les paramètres des tenseurs de déplacements chimiques dont l'interprétation conduit à attribuer des caractéristiques extrêmement différentes aux liaisons entre uranium et fluor axial ou fluor équatorial. Il serait intéressant de pouvoir adapter une description théorique de l'orbitale 5f de l'uranium, loin de son centre, aux caractères évalués des liaisons chimiques.

L'évolution de la raie d'absorption avec la température, nous a montré l'existence d'un lent mouvement moléculaire où chaque fluor est alternativement axial et équatorial. Nous avons montré qu'il s'agissait de lentes rotations des octaèdres sur eux-mêmes, l'atome central restant fixe, par l'étude de la forme de la raie sous l'action combinée du mouvement et de l'anisotropie du déplacement chimique.

Nous avons mesuré le temps de relaxation longitudinale des fluors à différentes fréquences et températures, dans UF_6 solide. Nous avons montré, par un critère simple, que la relaxation est due au mouvement de rotation moléculaire, déjà mis en évidence par l'étude des spectres d'absorption, et dont on mesure ainsi une énergie d'activation. Le modèle du mouvement étant simple, nous avons pu effectuer des calculs complets des fonctions de corrélation et du temps de relaxation ; nous avons alors pu déduire des mesures, une valeur du temps de vie d'une molécule dans une position, ainsi qu'une nouvelle valeur de l'anisotropie du déplacement chimique. La description du mouvement moléculaire est ainsi très complète sur le plan des molécules individuelles.

Pour préciser le degré de corrélation qui existe entre les mouvements des diverses molécules, nous avons étudié la relaxation spins-réseau, en champ radiofréquence intense dans l'hexafluorure de molybdène solide. Cette étude, menée par une méthode expérimentale nouvelle, nous a montré de nouveau que le mouvement se décrit par une loi d'Arrhénius, et a donné de nouveau des valeurs de l'énergie d'activation et du temps de vie d'une molécule dans une position. Nous avons séparé les temps de relaxation dipolaire et Zeeman transversal, et montré que la corrélation entre les mouvements des différentes molécules peut être négligée. La méthode employée est aisée à mettre en oeuvre, mais peu précise.

Des mesures précises seraient très souhaitables : elles pourraient permettre l'étude des mouvements ultra-lents (à l'échelle d'un mouvement toutes les secondes ou toutes les minutes) qui doivent avoir lieu à basse température ; elles pourraient également permettre l'étude du système des spins des noyaux métalliques, peu nombreux dans les hexafluorures, par les techniques du mélange thermique.

Nous avons mesuré les temps de relaxation spins-réseau des hexafluorures de molybdène, tungstène et uranium liquides, à différentes fréquences et températures, et montré que cette relaxation est essentiellement due à l'interaction spin-rotation. Nous avons par ailleurs montré que le tenseur d'interaction spin-rotation pouvait être déduit du tenseur de déplacement chimique. Ceci

nous a permis d'atteindre le degré de rotation des molécules dans les hexafluorures liquides, qui est plus élevé que dans l'eau par exemple, par deux ordres de grandeur. Ici des mesures de relaxation en champ très élevé seraient très intéressantes : elles permettraient de séparer les différentes contributions à la relaxation, et donneraient une mesure directe du temps de corrélation de l'orientation.

Pour étudier les mouvements de translation des molécules, nous avons mesuré leurs coefficients d'auto-diffusion par la méthode des échos de spins. Il semble que la diffusion d'une molécule soit limitée par la présence d'un volume libre à son voisinage, que nous avons évalué à 10 % du volume moléculaire. Nous avons interprété les mouvements moléculaires dans ces liquides à l'aide d'équations de Langevin convenablement généralisées pour être valables dans le cas d'interactions entre particules identiques. Nous avons montré que le formalisme de MORI et KUBO est très simple dans ses applications au calcul des temps de relaxation, et que nos mesures déterminent les coefficients de friction de rotation et de translation. Ces coefficients n'obéissent pas à la relation du Stokes, qui surestime le coefficient de friction de rotation par rapport au coefficient de translation. Une interprétation plus complète des résultats, au niveau des interactions intermoléculaires par exemple, semble impossible à l'heure actuelle du fait de l'état encore embryonnaire des théories des liquides.

APPENDICES

APPENDICE I

RÉSONANCE ET RELAXATION NUCLÉAIRE [18]

Si un noyau possède un spin I, il possède un moment angulaire $\hbar \mathbf{I}$ et un moment magnétique $\gamma \hbar \mathbf{I}$, γ étant le rapport gyromagnétique du noyau. La susceptibilité magnétique correspondante est une partie négligeable (environ le millionième) de la susceptibilité totale d'une substance, et s'étudie par les méthodes de la résonance magnétique. Les propriétés de ce magnétisme dépendent de l'environnement du noyau, c'est-à-dire essentiellement de la structure (cristalline et électronique) de la substance étudiée et permettent l'étude de propriétés physico-chimiques variées.

I - SPECTRES D'ABSORPTION

1/ Le système de spins isolés

L'hamiltonien d'un système de spins nucléaires identiques I_i, isolés -c'est-à-dire en particulier en l'absence de couplages noyaux-électrons- et placés dans un champ magnétique constant $\mathbf{H}_o$, peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathbf{Z} + \mathcal{H}_D \tag{1}$$

$\mathbf{Z}$ est le couplage Zeeman entre les moments nucléaires et le champ extérieur :

$$\mathbf{Z} = \sum_i \gamma \hbar \mathbf{I}^i \mathbf{H}_o = \gamma \hbar \mathbf{I}_z H_o \tag{2}$$

Le champ magnétique est pris comme axe z et $I_z = \sum_i I_z^i$.

Si cet hamiltonien Zeeman est seul ($\mathcal{H}_D = 0$), un champ magnétique classe simplement les états suivant leur valeur de $I_z = M$. L'absorption d'énergie d'un champ de radiofréquence $\omega_o/2\pi$ par le système de spins nucléaires, se fait par un hamiltonien $\mathcal{H}_1 = \gamma \hbar \mathbf{I} \mathbf{H}_1 \cos \omega_o t$, et obéit donc à la règle de sélection $\Delta M = \pm 1$. La condition de résonance $\hbar \omega = \gamma \hbar H_o \Delta M$ est donc $\omega_o = \gamma H_o$. Les noyaux de ^{19}F (abondance naturelle 100 %) ont un spin de 1/2 et leur rapport gyromagnétique est tel que leur fréquence de résonance est 40,055 MHz dans un champ de 10 Kgauss.

$\mathcal{H}_D$ est l'hamiltonien de couplage dipolaire magnétique entre noyaux et peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i<j} \mathbf{h}_{ij} \tag{3}$$

avec

$$\mathbf{h}_{ij} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^5} \left[(\mathbf{I}^i \mathbf{r}) (\mathbf{I}^j \mathbf{r}) - r^2 \mathbf{I}^i \mathbf{I}^j \right] \tag{3'}$$

h_{ij}, couplage dipolaire entre les spins I^i et I^j distants de $\mathbf{r}^{ij}$ peut se développer en :

$$h_{ij} = (a + b + c + d + e + f) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} \tag{3''}$$

$$a = I_z^i I_z^j (1 - 3\cos^2\theta)$$

$$b = \frac{-1}{4}(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j)(1 - 3\cos^2\theta)$$

$$c = \frac{-3}{2}(I_+^i I_z^j + I_+^j I_z^i)\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varphi}$$

$$d = \frac{-3}{2}(I_-^i I_z^j + I_-^j I_z^i)\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi}$$

$$e = -\frac{3}{4} I_-^i I_+^j \sin^2\theta\, e^{-2i\varphi}$$

$$f = -\frac{3}{4} I_-^i I_+^j \sin^2\theta\, e^{2i\varphi}$$

θ et φ sont les angles polaires du vecteur $\mathbf{r}_{ij}$, et $I_\pm = I_x \pm iI_y$.

Les termes a et b commutent avec l'hamiltonien Zeeman $\mathbf{Z}$ et consituent sa partie séculaire $\mathcal{H}_D'$, alors que c, d, e et f ne commutent pas. Le champ magnétique dipolaire créé par un noyau de fluor à une distance de 3 Å -distance inter-atomique typique- est ainsi environ 1 gauss.

Comme le champ magnétique $\mathbf{H}_0$ est généralement de plusieurs kilogauss, l'énergie dipolaire est très inférieure à l'énergie Zeeman et on peut la réduire à sa partie séculaire. Son effet est donc de provoquer un étalement des niveaux d'énergie à l'intérieur des niveaux I_z = constante, et de donner ainsi une largeur de la raie d'absorption $f(\omega)$.

On peut caractériser cette largeur par le second moment de la raie d'absorption :

(4) $$M_2 = \int_0^\infty (\omega - \omega_0)^2 f(\omega)\, d\omega \;/\; \int_0^\infty f(\omega)\, d\omega$$

Une formule théorique a été donnée par VAN VLECK [47] qui relie le second moment de la raie d'aborption d'un système de spins I, élargie par les interactions dipolaires, aux positions des noyaux :

(4') $$M_2 = \frac{3}{4}\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_i \frac{(3\cos^2\theta_{ij} - 1)^2}{r_{ij}^6} + \frac{1}{3}\gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_k \frac{(3\cos^2\theta_{ik} - 1)^2}{r_{ik}^6}$$

Dans cette formule, le premier terme correspond aux interactions dipolaires entre les spins dont on étudie la résonance (spins I), alors que le deuxième correspond aux interactions dipolaires avec une espèce de spins différente (dont la raie de résonance est séparée de la première), les spins S.

Par exemple pour un échantillon pulvérulent, contenant deux espèces de fluors dont les raies de résonance sont voisines, mais distinctes, le second moment de la raie de résonance des spins I est :

(4'') $$M_2 = \gamma^2 \hbar^2 \left[\frac{9}{20} \sum_{\substack{\text{spins} \\ I}} \frac{1}{r_{II}^6} + \frac{1}{5} \sum_{\substack{\text{spins} \\ S}} \frac{1}{r_{IS}^6} \right]$$

2/ Les déplacements chimiques [36]

La présence d'électrons autour du noyau, peut avoir des effets sensibles sur la forme de la raie de résonance. Nous allons examiner ces effets dans le cas où la substance étudiée n'est pas magnétique, c'est-à-dire où tous les électrons sont en couches complètes.

Soit $< 0 |$ la fonction d'onde des k électrons du système. En l'absence de champ magnétique extérieur, le moment magnétique est nul :

(5) $$\beta < 0 | \sum_k \mathbf{l}_k | 0 > = 0$$

β est le magnéton de Bohr et $\mathbf{l}_k$ le moment orbital du $k^{ième}$ électron ; le champ magnétique produit par les électrons au noyau, est également nul :

(6) $$\mathbf{h} = 2\beta < 0 \mid \sum_k \frac{\mathbf{l}_k}{r_k} \mid 0> = 0$$

r_k est la distance du $k^{ième}$ électron au noyau.

Lorsqu'on applique au système un champ magnétique extérieur $\mathbf{H}_o$, il n'en est plus de même. Tout d'abord, le champ magnétique entraîne une précession des charges électroniques, et le courant correspondant crée un champ au noyau, qui d'après la loi de Lenz s'oppose au champ extérieur :

(8) $$\mathbf{h}_d = -\sigma_d . \mathbf{H}_o$$

σ_d est la partie diamagnétique du tenseur de déplacement chimique et peut être approchée par la formule de Lamb :

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3\,m\,c^2} < \sum_k \frac{1}{r_k} >$$

Son ordre de grandeur, pour des électrons 3p, est $\sigma_d \sim 10^{-5}$.

Par ailleurs, le champ magnétique qui se couple aux électrons par l'hamiltonien $-\sum_k \mathbf{l}_k \mathbf{H}_o$ perturbe la fonction d'onde $\mid 0>$ qui devient, au premier ordre :

(9) $$\mid \psi > = \mid 0> + \sum_n \frac{<n \mid -\beta \mathbf{H}_o \sum_k \mathbf{l}_k \mid 0>}{E_o - E_n} \mid n >$$

où $\mid n>$ désigne un état excité des électrons.

Le moment magnétique et le champ magnétique produit au noyau deviennent alors respectivement :

(10) $$< \psi \mid \sum_k \mathbf{l}_k \mid \psi > = \beta^2 \frac{\sum_n < o \mid \sum_k \mathbf{l}_k \mid n > < n \mid \mathbf{H}_o \sum_k \mathbf{l}_k \mid o >}{E_n - E_o}$$
$$+ \text{complexe conjugué} = \chi . \mathbf{H}_o$$

$$\mathbf{h}_p = 2\beta < \psi \mid \sum_k \frac{\mathbf{l}_k}{r_k^3} \mid \psi >$$

$$= 2\beta^2 \frac{\sum_n < o \mid \sum_k \frac{\mathbf{l}_k}{r_k^3} \mid n > < n \mid \mathbf{H}_o \sum_k \mathbf{l}_k \mid o >}{E_n - E_o} + C.C.$$

$$= \sigma_p . \mathbf{H}_o$$

χ est le terme de Van Vleck de la susceptibilité magnétique et σ_p est la partie paramagnétique du tenseur de déplacement chimique.

Ainsi le champ magnétique au noyau n'est pas égal au champ extérieur H_o, mais vaut

(12) $$\mathbf{H} = (1 + \sigma) . \mathbf{H}_o$$

σ est le tenseur de déplacement chimique, et nous avons vu qu'il comprend une partie diamagnétique σ_d et une partie paramagnétique σ_p ; dans l'énergie Zeeman (2) le champ magnétique extérieur, doit être remplacé par le champ $\mathbf{H}$.

A vrai dire la séparation de σ en σ_d et σ_p dépend comme le montrent les formules ci-dessus du point où l'on prend les moments angulaires des électrons. Si l'on choisit, comme il est naturel, l'origine au noyau étudié, on peut trouver les ordres de grandeur des termes σ_d et σ_p.

Par exemple, le terme paramagnétique est nul si les électrons sont dans des fonctions d'ondes s (cas des protons) et dans les autres cas, on peut approcher la formule en supposant que tous

les états excités ont la même énergie $E_o + \Delta$:

(13) $$\sigma_p . \mathbf{H}_o \sim \frac{2\beta^2}{\Delta} \langle 0 \mid \left(\sum_k \frac{1}{r_k^3} \right) (H_o \sum_k 1_k) \mid 0 \rangle$$

$$\sigma_p \sim \frac{2\beta^2}{\Delta} \langle \sum_k \frac{1}{r_k^3} \rangle$$

Pour un atome de fluor, des valeurs typiques (appropriées à la molécule F_2) sont $\Delta = 4,3$ eV, $\langle \sum_k \frac{1}{r_k^3} \rangle = 8,89/a_o^3$ où a_o est le rayon de l'orbite de Bohr de l'hydrogène ($a_o = 0,520$ Å) si bien que $\sigma_p \sim 10^{-3}$.

On voit donc que, pour des noyaux de fluor -et d'ailleurs chaque fois que les états s jouent un rôle négligeable dans la liaison chimique- le terme diamagnétique peut être négligé devant le terme paramagnétique du déplacement chimique.

Remarquons que les valeurs estimées pour σ, conduisent à des champs d'environ 1 gauss dans un champ extérieur de 1 000 gauss. Dans les solides, où un élargissement dipolaire de l'ordre de plusieurs gauss est courant, les effets des déplacements chimiques ne seront en général pas sensibles (les hexafluorures solides fournissent justement un contre exemple). Au contraire dans les liquides où les élargissements dipolaires sont absents, du fait des mouvements rapides de molécules, les moindres différences d'environnements électroniques se traduiront par des positions différentes des raies de résonance : les spectres d'absorption comportent un grand nombre de raies, et sont étudiés par les techniques de la haute résolution.

II - RELAXATION LONGITUDINALE

1/Définition

L'énergie d'un système de spins placé dans un champ magnétique $\mathbf{H}$ est proportionnelle à la composante de l'aimantation suivant le champ $\mathbf{H}$ (axe z). Sa valeur d'équilibre est atteinte par un transfert d'énergie qui ne peut avoir lieu qu'en un temps fini T_1. Ce transfert se fait vers le reste du système (le réseau) et sa constante de temps est le temps de relaxation longitudinale du système de spins.

La mesure du temps de relaxation renseigne essentiellement sur des couplages qui existent entre le réseau et le système de spins. Pour préciser quels paramètres de ces couplages on peut atteindre, nous allons calculer ce temps de relaxation longitudinale pour un système de spins 1/2.

2/ Calcul pour un système de spins 1/2

Un spin 1/2 placé dans un champ magnétique H a deux niveaux $\mid +)$ et $\mid -)$ séparés par une énergie $\hbar\omega = \gamma \hbar H$. ω est la pulsation de Larmor des spins. Les n_o spins du système se répartissent sur ces deux niveaux conformément à la loi de Boltzmann. Si la température n'est pas trop basse, les populations des deux niveaux sont :

(14) $$n_+ = n_o \left(1 - \frac{\hbar\omega}{2\,kT}\right)$$

$$n_- = n_o \left(1 + \frac{\hbar\omega}{2\,kT}\right)$$

L'aimantation du système de spins nucléaires et son énergie sont proportionnelles à la différence $n = n_- - n_+$, et varient donc sous l'effet d'un couplage qui induit des transitions entre les deux niveaux. En appelant W la probabilité de transition due aux couplages spins-réseau, on obtient :

(15) $$\frac{dn}{dt} = -\,2\,W\,(n_o - n)$$

et par conséquent pour la vitesse de relaxation

(16) $$\frac{1}{T_1} = 2\,W$$

Certains couplages magnétiques entre le spin nucléaire et le réseau dépendant du temps de façon aléatoire, leur spectre de Fourier s'étend sur toutes les fréquences ; ils peuvent donc induire des transitions à la fréquence de Larmor et fournissent les mécanismes de relaxation. Un exemple typique est la relaxation due au couplage magnétique entre noyaux, modulé par un mouvement moléculaire.

Si l'on appelle $\mathcal{H}(t)$ l'hamiltonien correspondant à l'interaction aléatoire, on obtient la probabilité de transition entre les deux niveaux $|+)$ et $|-)$ par la formule classique des perturbations dépendantes du temps :

$$W = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \langle (- | \mathcal{H}(t' - t) | +) (+ | \mathcal{H}(t') | -) \rangle e^{-i\omega t} \, dt + c.c. \tag{16'}$$

les parenthèses angulaires désignent une moyenne sur un ensemble de systèmes. L'hamiltonien $\mathcal{H}(t)$ est supposé stationnaire, si bien que W ne dépend pas de t'.

Pour préciser le sens de la formule (16) nous traitons ici un exemple qui nous servira par la suite. Si le spin nucléaire voit un champ magnétique $\mathbf{h}$ (de composantes h_x et h_y) perpendiculaire au champ magnétique extérieur, fluctuant de façon aléatoire et à moyenne nulle, l'hamiltonien de relaxation est :

$$\mathcal{H}(t) = - \gamma \hbar \mathbf{I} \mathbf{h} \tag{17}$$

On calcule aisément :

$$(+ | \mathcal{H}(t) | -) = - \frac{1}{2} \gamma \hbar [h_x(t) - i h_y(t)] \tag{18}$$

et

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \gamma^2 \int_0^\infty \langle h_x(t' - t) h_y(t') + h_y(t' - t) h_y(t') \rangle e^{i\omega t'} \, dt' + c.c. \tag{19}$$

car si $\mathbf{h}$ est stationnaire et symétrique,

$$h_x(t' - t) h_y(t') = h_x(0) h_y(- t) = h_x(t') h_y(t' - t)$$

La formule (19) montre que la vitesse de relaxation n'est autre à un facteur près, que la valeur à la fréquence de Larmor, de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du champ de relaxation. Cette fonction de corrélation est donc la quantité atteinte par les mesures des temps de relaxation, et nous allons dans le paragraphe suivant, en préciser la signification.

3/ Fonctions de corrélation

La fonction de corrélation d'une fonction du temps aléatoire, stationnaire et à moyenne nulle f(t) est la fonction

$$g(t) = \langle f(t' - t) f(t') \rangle \tag{20}$$

La fonction g(t) est paire, indépendante de t' et tend vers zéro quand t devient infini ; par contre elle n'est pas nulle pour t = 0 puisque $g(0) = \langle f'(t)^2 \rangle$. On définit le temps de corrélation τ du processus aléatoire, d'une façon imprécise tant que la forme de la fonction g(t) n'est pas connue, par la condition de g(t) soit petit si $|t| > \tau$. Une définition physique simple du temps de corrélation peut être obtenue : si l'interaction responsable de la relaxation se maintient pendant un temps τ en moyenne puis change de valeur, son temps de corrélation est simplement de l'ordre de τ.

Calculons par exemple la fonction de corrélation de l'interaction envisagée au paragraphe précédent, en supposant que le champ $\mathbf{h}$ varie entre $+\mathbf{h}_0$ et $-\mathbf{h}_0$, conservant chaque valeur pendant un temps 2τ en moyenne. On peut définir sur un ensemble les probabilités p_+ et p_- des valeurs $+\mathbf{h}_0$ et $-\mathbf{h}_0$; les équations qui gouvernent les variations de p_+ et p_- sont évidemment :

$$\frac{dp_+}{dt} = - \frac{1}{2\tau} (p_+ - p_-) \tag{21}$$

$$\frac{dp_-}{dt} = - \frac{1}{2\tau} (p_- - p_+)$$

d'où l'on déduit :

(22)
$$p_+ = \frac{1}{2}(1 + \lambda\, e^{-t/\tau})$$
$$p_- = \frac{1}{2}(1 - \lambda\, e^{-t/\tau})$$

La valeur probable de $\mathbf{h}(t)$ à l'instant $t > 0$, sous la condition $\mathbf{h}(0) = \mathbf{h}_o$, est ainsi

(23)
$$\mathbf{h}(t) = \frac{1}{2}(1 + e^{-t/\tau})\,\mathbf{h}_o - \frac{1}{2}(1 - e^{-t/\tau})\,\mathbf{h}_o$$

Ceci arrive avec la probabilité 1/2 et la fonction de corrélation cherchée est simplement l'exponentielle :

(24)
$$g(t) = \langle \mathbf{h}(t)\ \mathbf{h}(0) \rangle = h_o^2\, e^{-|t|/\tau}$$

La vitesse de relaxation correspondante est :

(25)
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2}\gamma^2 h_o^2 \frac{2\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Cette formule met en relief le fait que le temps de relaxation dépend non seulement de l'intensité de l'interaction aléatoire, mais encore de son temps de corrélation. Elle est commode pour des estimations d'ordre de grandeur des temps de relaxation ; comme on le voit à plusieurs reprises dans ce travail, la fonction de corrélation est fréquemment exponentielle ; le temps de relaxation dépend d'ailleurs beaucoup plus du temps de corrélation que de la forme analytique exacte de la fonction de corrélation. Dans le cas où la relaxation est la conséquence d'un mouvement moléculaire, la mesure de T_1 donnera le produit du carré de l'interaction modulée par le mouvement, et du temps caractéristique de sa variation.

APPENDICE II

RELAXATION SPINS-RÉSEAU EN CHAMP RADIOFRÉQUENCE INTENSE [29]

I - TEMPERATURE DE SPIN

En l'absence de champ radiofréquence, l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$ d'un système de spins placé dans un champ magnétique constant comprend, comme nous l'avons vu, deux termes : le terme de couplage Zeeman Z_0 et le terme d'interaction dipolaire entre les spins $\mathcal{H}_{D0}$.

L'état d'équilibre du système correspond comme il se doit à un maximum de l'entropie et donc à une répartition des populations entre les états propres de $\mathcal{H}_0$ donnée par la loi de Boltzmann. Le système est donc décrit par une température θ_0 et sa matrice densité s'écrit :

$$\sigma_0 = \frac{1 - \beta \mathcal{H}_0}{\mathrm{Tr}\ 1} \tag{1}$$

avec $\beta_0 = 1/k\,\theta_0$ où k est la constante de Boltzmann.

Le système de spins atteint une distribution de Boltzmann à partir d'un état initial quelconque, en un temps $T_2 \sim \hbar\, \mathcal{H}_{D0}^{-1}$ qui correspond à la grandeur des interactions entre les spins, responsables des transitions entre les niveaux Zeeman. Par exemple pour UF_6 la largeur dipolaire de la raie d'absorption est environ 3 gauss et $T_2 \sim 40\,\mu$ s.

La présence d'un champ de radiofréquence H_1 tournant à la fréquence $\omega/2\pi$ voisine de la fréquence de Larmor $\omega_0/2\pi$, se traduit par un terme supplémentaire $X_0 = 1/2\ \gamma \hbar H_1 I_+ e^{i\omega t} + \text{c.c.}$ dans l'hamiltonien. Si le champ H_1 est faible, il ne perturbe que peu l'hamiltonien statique, et on peut en tenir compte par un traitement de perturbation. Au contraire, s'il est suffisamment intense pour saturer le système, c'est-à-dire s'il induit des transitions nombreuses entre les états propres de l'hamiltonien statique, il faut tenir compte explicitement de la dépendance en temps de l'hamiltonien et on ne peut plus décrire le système de spins par une température.

Il est fructueux dans ces conditions d'étudier le système dans un référentiel tournant tel que le champ de radiofréquence y soit fixe. On effectue la transformation du système fixe dans le système mobile, en remplaçant un opérateur O par $e^{i\omega I_z t}\ O\ e^{-i\omega I_z t}$. Dans le référentiel tournant, l'hamiltonien devient ainsi :

$$\mathcal{H} = Z + X + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}'_D(t) \tag{2}$$

avec

$$Z = \hbar\,(\omega_0 - \omega)\, I_z = \gamma\, \hbar\, h\, I_z$$

$$X = \hbar\, \omega_1\, I_x$$

$$h = \frac{\omega_0 - \omega}{\gamma}$$

$$\gamma H_1 = \omega_1$$

$\mathcal{H}_D$ est la partie séculaire de $\mathcal{H}_{D0}$ (termes a et b du développement cité dans l'Appendice I). $\mathcal{H}'_D(t)$ provient des termes non séculaires de $\mathcal{H}_{D0}$ et contient donc des termes oscillant aux fréquences $\omega/2\pi$ et ω/π. Les niveaux d'énergie de l'hamiltonien statique sont maintenant distants d'environ

$\hbar\omega_1 \ll \hbar\omega$, si bien que $\mathcal{H}'_D$ (t) n'induit pas de transitions entre eux au premier ordre, et il est donc permis de le négliger purement et simplement.

Ceci fait de $\mathcal{H}$ un hamiltonien statique et permet de nouveau de décrire l'état d'équilibre du système de spins par une température de spins θ, définie cette fois dans le référentiel tournant, où la matrice densité est donc :

$$\sigma = \frac{1 - \beta\mathcal{H}}{\mathrm{Tr}\ 1} \tag{3}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{k\theta}$$

Soulignons que l'existence d'une température de spins dans le référentiel tournant n'a jamais été démontrée rigoureusement à partir des premiers principes. Elle a été avancée par A.G. REDFIELD comme une hypothèse (d'une manière analogue à l'existence d'une température dans les fluides en mouvement, en acoustique par exemple) dont la validité a été prouvée expérimentalement de nombreuses façons. Le fait que cette température soit définie dans un système mobile entraîne certains paradoxes. Par exemple, la valeur d'équilibre de cette température n'est pas égale à la température du réseau, comme nous le verrons au paragraphe III du présent Appendice.

II - RELAXATION SPINS-RESAU

En l'absence de champ de radiofréquence (ou si celui-ci est très faible), on peut simplement dire que le couplage entre les spins et le réseau, égalise les températures θ_o et θ_R des spins et du réseau, avec une constante de T_1, qui est le temps de relaxation spins-réseau habituel.

En présence d'un fort champ de radiofréquence, la situation est très différente. Il faut réaliser en effet que les trois termes statiques $\mathbf{Z}$, $\mathbf{X}$ et $\mathcal{H}_D$ de l'hamiltonien caractérisent en quelque sorte trois sous-systèmes individualisés mais assez fortement couplés entre eux pour avoir à chaque instant la même température. Par exemple l'énergie totale est :

$$\langle\mathcal{H}\rangle = \mathrm{Tr}\,\sigma\,\mathcal{H} = \beta\ (\mathrm{Tr}\ \mathbf{Z}^2 + \mathrm{Tr}\ \mathbf{X}^2 + \mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_D^2) \tag{4}$$

c'est-à-dire la somme des énergies des trois sous systèmes. Le couplage spins-réseau agit différemment sur les trois sous systèmes qui, isolés, auraient donc trois temps de relaxation spins-réseau différents : T_z, T_x et T_D respectivement pour les systèmes d'hamiltoniens Z, X et $\mathcal{H}_D$.

En fait, s'il existe une température de spins, les trois sous systèmes, qui sont à la même température n'échangent aucune énergie entre eux ; l'énergie perdue par seconde par le système (vers le réseau) est donc la somme des énergies perdues par seconde par les trois sous-systèmes, soit :

$$\frac{\langle\mathcal{H}\rangle}{T} = \frac{\beta\ \mathrm{Tr}\ \mathbf{Z}^2}{T_z} + \frac{\beta\ \mathrm{Tr}\ \mathbf{X}^2}{T_x} + \frac{\beta\ \mathrm{Tr}\ \mathcal{H}_D^2}{T_D} \tag{5}$$

ou

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{h^2 + H_1^2 + H_L^2}\left[\frac{h^2}{T_z} + \frac{H_1^2}{T_x} + \frac{H_L^2}{T_D}\right] \tag{6}$$

H_L est un champ local tel que

$$\frac{H_L^2}{\mathrm{Tr}\ \mathcal{H}_D^2} = \frac{h^2}{\mathrm{Tr}\ \mathbf{Z}^2} = \frac{H_1^2}{\mathrm{Tr}\ \mathbf{X}^2}.$$

Il y a ainsi dans le référentiel tournant un temps de relaxation spins-réseau unique, celui de la température de spins, mais qui dépend des trois temps T_z, T_x et T_D. Le temps T est fonction de la distance à la résonance h, et il est minimum à la résonance où il vaut T_r tel que :

(6') $$\frac{1}{T_r} = \frac{1}{H_1^2 + H_L^2}\left(\frac{H_1^2}{T_x} + \frac{H_L^2}{T_D}\right)$$

Remarquons que puisque **Z** est proportionnel à $\mathbf{I}_z$, le temps T_z qui est le temps de relaxation de l'aimantation longitudinale, n'est autre que l'unique temps de relaxation spins-réseau T_1, défini en l'absence de champ radiofréquence (Appendice I).

III - COUPLAGE AVEC LE RESEAU : MODELE "D'INTERACTIONS FAIBLES" [29]

Le couplage avec le réseau est décrit par un hamiltonien $\mathcal{H}(t)$, fonction aléatoire du champ stationnaire et à moyenne nulle $\mathcal{H}(t) = 0$.

Le couplage spins-réseau est une interaction faible si

(7) $$\left|\frac{1}{\hbar}\mathcal{H}(t)\,\tau\right| \ll 1$$

où τ est le temps de corrélation de $\mathcal{H}(t)$..

On a alors généralement, ce que nous supposons réalisé dans la suite :

(7') $$\gamma H_1 \tau,\ \gamma H_L \tau \ll 1$$

On verra que ces conditions entraînent T_z, T_x, $T_D \gg \tau$, et ceci justifie le terme "interactions faibles" : l'interaction doit agir pendant un temps long devant son temps de corrélation pour entraîner la relaxation des spins.

Dans ce cas, on peut tenir compte de l'interaction spins-réseau par un traitement de perturbation de l'hamiltonien statique. L'équation du mouvement de la matrice densité dans le référentiel tournant, σ, est alors :

(8) $$\frac{d\sigma}{dt} = -\,i\,[\mathcal{H}, \sigma] - \int_0^\infty \langle[\mathcal{H}'(t), [\mathcal{H}'(t-\tau), \sigma - \sigma_0]]\rangle\, d\tau$$

où $\mathcal{H}'(t)$ est l'interaction spins-réseau exprimée dans le référentiel tournant et σ_0 la matrice densité des spins à la température du réseau :

(9) $$\sigma_0 = \frac{1 - \beta_0 \hbar\omega_0 \mathbf{I}_z}{\mathrm{Tr}\ 1}$$

[**A**, **B**] désigne le commutateur de **A** avec **B** et <> indique qu'il faut prendre la moyenne de l'opérateur aléatoire entre crochets. On introduit alors l'hypothèse de l'existence d'une température de spins dans le référentiel tournant : $\sigma = \frac{1 - \beta\mathcal{H}}{\mathrm{Tr}\ 1}$; on multiplie l'équation (8) par $\mathcal{H}$, et on prend la trace des deux membres. Ceci donne l'équation de variation de $\beta = \frac{1}{k\theta}$:

(10) $$(\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}^2)\frac{d\beta}{dt} = -\int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\,[\mathcal{H}'(t), \mathcal{H}][\mathcal{H}(t-\tau), \beta\mathcal{H} - \beta_0 \hbar\omega_0 \mathbf{I}_z]\rangle\, d\tau$$

Tr **A** désigne la trace de l'opérateur **A**.

La valeur d'équilibre de la température de spins dans le référentiel tournant est ainsi telle que :

(11) $$\frac{\beta_{eq}}{\beta_0} = \frac{\int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\,[\mathcal{H}'(t), \mathcal{H}][\mathcal{H}'(t-\tau), \hbar\omega_0 \mathbf{I}_z]\rangle\, d\tau}{\int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\,[\mathcal{H}'(t), \mathcal{H}][\mathcal{H}'(t-\tau), \mathcal{H}]\rangle\, d\tau}$$

et la température atteint exponentiellement sa valeur d'équilibre, avec une constante de temps T telle que :

(12) $$\frac{1}{T} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\ \mathcal{H}^2}\int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\,[\mathcal{H}, \mathcal{H}'(t)]\,[\mathcal{H}, \mathcal{H}'(t-\tau)]\rangle\, d\tau$$

En tenant compte des relations (2) et (6) on trouve :

(12')
$$\frac{1}{T_z} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\, \mathbf{I}_z^2} \int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\, [\mathbf{I}_z,\ \mathcal{H}'(t)]\ [\mathbf{I}_z,\ \mathcal{H}'(t-\tau)] \rangle\, d\tau$$
$$\frac{1}{T_x} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\, \mathbf{I}_x^2} \int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\, [\mathbf{I}_x,\ \mathcal{H}'(t)]\ [\mathbf{I}_x\ \mathcal{H}'(t-\tau)] \rangle\, d\tau$$
$$\frac{1}{T_D} = \frac{-1}{\mathrm{Tr}\, \mathcal{H}_D^2} \int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}\, [\mathcal{H}_D,\ \mathcal{H}'(t)]\ [\mathcal{H}_D,\ \mathcal{H}'(t-\tau)] \rangle\, d\tau$$

et, pour la température d'équilibre θ_{eq} dans le référentiel tournant :

(13)
$$\frac{\theta_o}{\theta_{eq}} = \frac{H_o\ h}{h^2 + \frac{T_z}{T_x} H_1^2 + \frac{T_z}{T_D} H_L^2} = \frac{H_o\ h}{h^2 + \frac{T_z}{T_r} (H_1^2 + H_L^2)}$$

Cette dernière équation est d'ailleurs valable même en dehors de l'hypothèse des interactions faibles : il suffit que les relaxations des quantités $\mathbf{Z}$, $\mathbf{X}$ et $\mathcal{H}_D$ soient exponentielles.

IV - LES TEMPS DE RELAXATION ET LA CORRELATION DES MOUVEMENTS

Les trois temps de relaxation spins-réseau qui sont des fonctions différentes du couplage $\mathcal{H}(t)$ donnent des renseignements complémentaires sur ce couplage. Par exemple, la connaissance de T_z et T_x donne en principe à la fois la grandeur de l'interaction spins-réseau et son temps de corrélation.

En l'absence de corrélations entre les interactions spins-réseau auxquelles sont soumis les différents spins, une relation simple existe entre les trois temps T_z, T_x et T_D. Ainsi dans les cas très usuels où l'hamiltonien de relaxation est de la forme $\sum_i \mathcal{H}'_i(t)$ (par exemple, terme $\mathbf{Z}(t)$ dans les hexafluorures) ou bien $\sum_{i<j} \mathcal{H}'_{ij}(t)$ avec $[\mathcal{H}_{Dij},\ \mathcal{H}'_{ij}] = 0$ (par exemple, terme $\mathcal{H}_D(t)$ dans les hexafluorures), un calcul de commutateurs donne facilement :

(14)
$$[2\, I_z^i I_z^j - I_x^i I_x^j - I_y^i I_y^j,\ \mathcal{H}'] = 2\, [I_z^i,\ \mathcal{H}']\, I_z^j + 2\, I_z^i\, [I_z^j,\ \mathcal{H}'] - [I_x^i,\ \mathcal{H}']\, I_x^i - I_x^i\, [I_x^i,\ \mathcal{H}'] - [I_y^i,\ \mathcal{H}']\, I_y^i - I_y^i\, [I_y^i,\ \mathcal{H}']$$

qui, d'après les expressions (12'), donne la relation :

(15)
$$\frac{3}{T_D} = \frac{4}{T_z} + \frac{2}{T_x}$$

La validité ou la non-validité de cette relation indique s'il y a, ou non, une corrélation entre les interactions des différents spins avec le réseau.

Dans le cas du rétrécissement extrême ($\gamma H_o \tau \ll 1$) un raisonnement qualitatif fournit une relation (approchée) supplémentaire : puisque l'interaction spins-réseau change un grand nombre de fois par période de Larmor, elle agira de la même façon sur les composantes longitudinales et transversales de l'aimantation, si bien que :

(15')
$$T_z \sim T_x \sim 2\, T_D .$$

APPENDICE III

CALCUL DES FONCTIONS DE CORRÉLATION

I - FONCTIONS DE CORRELATION DU CHAMP ELECTRONIQUE

Comme nous l'avons vu, le champ magnétique $\mathbf{h}$ au noyau, dû à la présence des électrons a trois valeurs, dont nous donnons les coordonnées dans le système de référence constitué par les trois axes de la molécule où le champ extérieur $\mathbf{H}$ a les coordonnées (xH, yH, zH). Puisque les anisotropies $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ sont les mêmes sur les trois sites, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{h}_1 = H \begin{vmatrix} \sigma_{\parallel} x \\ \sigma_{\perp} y \\ \sigma_{\perp} z \end{vmatrix} \qquad \mathbf{h}_2 = H \begin{vmatrix} \sigma_{\perp} x \\ \sigma_{\parallel} y \\ \sigma_{\perp} z \end{vmatrix} \qquad \mathbf{h}_3 = H \begin{vmatrix} \sigma_{\perp} x \\ \sigma_{\perp} y \\ \sigma_{\parallel} z \end{vmatrix}$$

La projection $\mathbf{h}'$ de $\mathbf{h}$ perpendiculairement au champ extérieur, qui est responsable de la relaxation longitunale a elle aussi trois valeurs :

$$\mathbf{h}'_1 = H \begin{vmatrix} \sigma_{\parallel} x - y\,(\sigma_{\parallel} x^2 + \sigma_{\perp} y^2 + \sigma_{\perp} z^2) \\ \sigma_{\perp} y - y\,(\sigma_{\parallel} x^2 + \sigma_{\perp} y^2 + \sigma_{\perp} z^2) \\ \sigma_{\perp} z - z\,(\sigma_{\parallel} x^2 + \sigma_{\perp} y^2 + \sigma_{\perp} z^2) \end{vmatrix}$$

et $\mathbf{h}'_2$ et $\mathbf{h}'_3$ dont on obtient les coordonnées en permutant circulairement $\sigma_{\parallel}$, $\sigma_{\perp}$ et $\sigma_{\perp}$.

En présence du mouvement des molécules, le champ $\mathbf{h}'$ devient fonction du temps. Les probabilités p_1, p_2 et p_3 pour $\mathbf{h}'$ d'avoir respectivement les valeurs $\mathbf{h}'_1$, $\mathbf{h}'_2$, $\mathbf{h}'_3$ pour un fluor déterminé obéissent au système d'équations différentielles.

(1) $$\frac{dp_1}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(-p_1 + \frac{p_2 + p_3}{2}\right)$$

etc...

Ces équations expriment qu'un saut de la molécule a lieu en moyenne tous les temps τ, et que d'une position, on a des chances égales d'aller vers chacune des deux autres positions. En tenant compte de $p_1 + p_2 + p_3 = 1$, on trouve d'après le système précédent

(2) $$p_i = \frac{1}{3}(1 + \lambda_i\, e^{-3t/2\tau}) \qquad (i = 1,2,3)$$

Par exemple, si a l'instant O on a $\mathbf{h}' = \mathbf{h}'$, alors

(3) $$p_1(t) = \frac{1}{3}(1 + 2\, e^{-3t/2\tau})$$

$$p_2(t) = P_3(t) = \frac{1}{3}(1 - e^{-3t/2\tau})$$

(4) $$\mathbf{h}'(t) = p_1(t)\,\mathbf{h}'_1 + p_2(t)\,\mathbf{h}'_2 + p_3(t)\,\mathbf{h}'_3$$

En moyenne sur les trois états initiaux possibles, on a donc :

(5) $$\langle \mathbf{h}'(0)\,\mathbf{h}'(t)\rangle = \frac{1}{9}(1 + 2\,e^{-3t/2\tau})\,(h'^2_1 + h'^2_2 + h'^2_3)$$

$$+ \frac{2}{9}(1 - e^{-3t/2\tau})\,(h'_1 h'_2 + h'_2 h'_3 + h'_3 h'_1)$$

$$= \langle \mathbf{h}'(0)\rangle^2 + \frac{1}{9}[(\mathbf{h}'_1 - \mathbf{h}'_2)^2 + (\mathbf{h}'_2 - \mathbf{h}'_3)^2 + (\mathbf{h}'_3 - \mathbf{h}'_1)^2]\,e^{-3t/2\tau}$$

Les expressions de $\mathbf{h}'_1$, $\mathbf{h}'_2$ et $\mathbf{h}'_3$ en fonction de x, y, et z données plus haut donnent :

(6) $$g_1(t) = \gamma^2\,[\langle \mathbf{h}'(0)\,\mathbf{h}'(t)\rangle - \langle \mathbf{h}'(0)\rangle^2]$$

$$= \frac{1}{3}\,e^{-3t/2\tau}\,(1 - x^4 - y^4 - z^4)\,a^2\,\omega^2$$

La fonction de corrélation -et donc le temps de relaxation- est donc anisotrope. En moyenne sur les orientations, on trouve

(7) $$g_1(t) = \frac{2}{15}\,e^{-3t/2\tau}\,a^2\,\omega^2$$

II - FONCTIONS DE CORRELATION DE L'INTERACTION DIPOLAIRE

On doit trouver les fonctions de corrélation au cours du mouvement, de quantités attachées à 2 noyaux de fluor i et j. Il faut distinguer les contributions intramoléculaires, où les deux fluors i et j appartiennent à la même molécule et les contributions intermoléculaires, où les deux fluors font partie de deux molécules différentes.

a) Contributions intramoléculaires

Si les deux fluors considérés sont les extrémités d'un même axe, la quantité correspondante peut avoir trois valeurs différentes f_1, f_2 et f_3. Le calcul de la fonction de corrélation correspondante est alors analogue à celui du paragraphe précédent, et on trouve :

(8) $$g_2(t) = \langle f^*(0)\,f(t)\rangle - \langle|f|\rangle^2 = \frac{2}{9}\,e^{-3t/2\tau}\,[f_1^* f_1 + f_2^* f_2 + f_3^* f_3 - f_1^* f_2 - f_1^* f_3 - \text{etc...}]$$

Si les deux fluors considérés sont voisins, la quantité f correspondante peut avoir six valeurs différentes f_1, f_2, f_3, f_1', f_2', f_3', numérotées comme l'indique la figure 1A. Nous faisons les mêmes hypothèses sur le mouvement que celles que nous avons faites précédemment, et qui correspondent à des rotations autour des axes ternaires de l'octaèdre. On trouve alors pour les probabilités p_i, le système d'équations différentielles

(9) $$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{1}{\tau}\,[p_1 - \frac{1}{4}p_2 - \frac{1}{4}p_3 - \frac{1}{4}p'_2 - \frac{1}{4}p'_3]$$

etc...

dont les solutions sont :

$$p_1 = \frac{1}{6}(1 + \lambda_1\,e^{-3t/2\tau} + \mu_1\,e^{-t/\tau})$$

(10) $$p'_1 = \frac{1}{6}(1 + \lambda_1\,e^{-3t/2\tau} - \mu_1\,e^{-t/\tau})$$

$$p_2 = \frac{1}{6}(1 + \lambda_2\,e^{-3t/2\tau} - \mu_2\,e^{-t/\tau})$$

etc...

Si $f(0) = f_1$, on a donc

$$f(t) = \frac{1}{6} f_1 \left[1 + 2\, e^{-3t/2\tau} + 3\, e^{-t/\tau}\right] + \frac{1}{6} f_{1'} \left[1 + 2\, e^{-3t/2\tau} - 3\, e^{-t/\tau}\right] + \frac{1}{6}(1 - e^{-t/\tau}) \sum_{i \neq 1, 1'} f_i$$

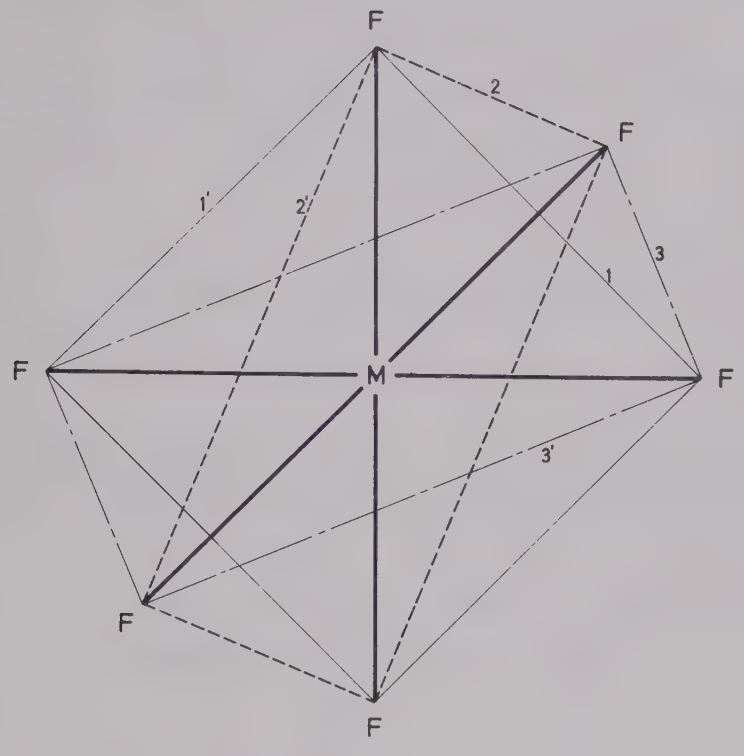

Figure 1 A - Numérotage des différents vecteurs F-F de l'octadère régulier MF_6.

La fonction de corrélation cherchée, est ainsi une somme de deux exponentielles :

$$g_2^{\pi}(t) = \langle f(0)\, f(t) \rangle - \langle |f| \rangle^2 = \frac{1}{18} e^{-3t/2\tau} \left[\sum_1 |f_1|^2 + \frac{1}{2} \sum_1 (f_1^* f_{1'} + f_1 f_{1'}^*) - \frac{1}{4} \sum_{j \neq i, i'} (f_i^* f_j + f_i f_j^*) \right]$$

$$+ \frac{1}{24} e^{-t/\tau} \left[2 \sum_1 |f_1|^2 - f_1 f_{1'} - f_1^* f_{1'}^* \right] \qquad (11)$$

b - Contributions intermoléculaires

Une quantité f attachée à deux atomes i et j de deux molécules différentes peut avoir 36 valeurs différentes f_i. Le calcul de la fonction de corrélation de f au cours du mouvement nécessite une hypothèse sur les mouvements relatifs de ces deux molécules, ou, en d'autres termes sur les corrélations des mouvements de molécules.

L'hypothèse ad hoc que nous ferons est de dire que si f a la valeur f_1 à l'instant O, elle a des probabilités égales d'avoir les valeurs $f_i \neq f_1$ aux instant ultérieurs. Cette hypothèse rend le calcul simple, puisque l'équation différentielle type du système s'écrit alors :

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left[p_i - \frac{1}{35} \sum_{j \neq i} p_j \right] \qquad (12)$$

ou, d'après $\sum_i p_i = 1$

(13) $$p_i = \frac{1}{36}\left(1 + \lambda_i\, e^{-36t/35\tau}\right)$$

Ainsi si $f(0) = f_1$ on a :

(14) $$f(t) = \frac{1}{36}\left(1 + 35\, e^{-36t/35\tau}\right) f_1 + \frac{1}{36}\left(1 - e^{-36t/35\tau}\right) \sum_{i \neq 1} f_i$$

et la fonction de corrélation de f(t), en moyenne sur toutes les positions initiales possibles est :

(15) $$g_3(t) = \langle f^*(0)\, f(t)\rangle - \langle |f(0)|\rangle^2 = \frac{1}{36^2}\, e^{-36t/35\tau}\left[35 \sum_i |f_i|^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (f_i^*\, f_j + f_i\, f_j^*)\right]$$

qu'on peut également écrire :

(15') $$g_3(t) = \frac{1}{36^2}\, e^{-36t/35\tau}\left[36 \sum_i |f_i|^2 - \left(\sum_i f_i^*\right)\left(\sum_j f_j\right)\right]$$

$$= e^{-36\, t/35\tau}\left[\langle |f_i|^2\rangle - |\langle f_i\rangle|^2\right]$$

c - Valeurs numériques

Les fonctions des positions des atomes qui interviennent dans l'interaction dipolaire entre les spins nucléaires ont été citées dans l'introduction. Elles peuvent s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques Y_2^m (normalisées) :

$$a = (1 - 3\cos\theta^2) = -\sqrt{\frac{16\pi}{5}}\, Y_2^0(\theta,\varphi)$$

$$b = \frac{3}{2}\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varphi} = -\frac{3}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{15}}\, Y_2^1(\theta,\varphi)$$

$$c = \frac{3}{4}\sin^2\theta\, e^{2i\varphi} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{15}}\, Y_2^2(\theta,\varphi)$$

θ et φ sont les coordonnées polaires du vecteur qui joint les deux spins considérés, le champ extérieur étant l'axe polaire.

La distance de deux fluors d'une même molécule reste constante au cours du mouvement, les fonctions de corrélation correspondant aux interactions intramoléculaires, seront donc simplement celles des a, b et c, et elles pourront se calculer exactement.

La présence de l'angle φ apporte toutefois une complication sérieuse au calcul, puisqu'elle nécessite l'introduction d'un axe origine perpendiculaire au champ magnétique extérieur. Heureusement, pour le calcul des temps de relaxation, on peut trouver une simplification importante dans le cas où le produit $\omega\tau$ est grand devant 1.

Le point de départ du calcul est la formule (21) du Chapitre II pour la vitesse de relaxation, qui, compte tenu des expressions détaillées de c_{ij} et e_{ij} données dans l'introduction, montre que c'est la fonction de corrélation de la somme $b^* b + c^* c$ qui intervient seulement. On peut alors utiliser la formule d'addition des harmoniques sphériques :

(17) $$\sum_m Y_l^{*m}(\theta_1, \varphi_1)\, Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi}\, P_l(\cos\alpha)$$

où α est l'angle entre les deux directions (θ_1, φ_1) et (θ_2, φ_2). Cette formule permet de ne retenir que les harmoniques sphériques Y_2^0, qui ne dépendent plus de φ, et s'expriment facilement en fonction de x, y et z. Ainsi :

$$b^*(\theta_1, \varphi_1)\, b(\theta_2, \varphi_2) + c^*(\theta_1, \varphi_1)\, c(\theta_2, \varphi_2)$$

$$+ \text{complexe conjugué} = \frac{3}{8}\left[4\, P_2(\cos\alpha) - a^*(\theta_1)\, a(\theta_2)\right]$$

On applique cette relation successivement aux différents termes des fonctions de corrélation; r_o est la distance de deux fluors voisins d'une même molécule (r_o = 2,9 Å dans UF_6).

1/ Premier terme intramoléculaire (formule 8)

- Pour les termes $f_1^* f_1$, $\alpha = 0$, $a = 1 - 3x^2$

$$2\,(b_1^* b_1 + c_1^* c) = \frac{3}{8}[4 - (1 - 3x^2)^2] \tag{19}$$

La somme des trois termes est : $\frac{9}{8}(5 - 3\sigma_4)$

avec $\sigma_4 = x^4 + y^4 + z^4$.

- Pour les termes $f_1^* f_x$ etc..., $\alpha = 90°$

$$b_1' b_1 + c_1^* c_1 + \text{compl. conj.} = -\frac{3}{4}[1 + (1 - 3x^2)(1 - 2z^2)] \tag{20}$$

La somme des trois termes est : $+\frac{9}{8}(1 - 3\sigma_4)$.

Ainsi la fonction de corrélation est :

$$g_2'(t) = \frac{3\gamma^4\hbar^2}{8(r_o\sqrt{2})^6}(1 - \sigma_4)\, e^{-3t/2\tau} = \frac{3(1 - \sigma_4)\gamma^4\hbar^2}{64\, r_o^6} e^{-3t/2\tau} \tag{21}$$

2/ Le deuxième terme intramoléculaire (formule 11) correspond aux interactions entre deux fluors voisins. Il y a dans la molécule quatre fluors voisins d'un même fluor.

$$a_1 = 1 - \frac{3}{2}(x \pm y)^2,\ 1 - \frac{3}{2}(y \pm z)^2,\ 1 - \frac{3}{2}(z \pm y)^2$$

- Termes carrés : $\alpha = 0$

$$2\,(b_1^* b_1 + c_1^* c_1) = \frac{3}{8}\left[4 - \left(1 - \frac{3}{2}(x + y)^2\right)^2\right] \tag{22}$$

En sommant sur toutes les valeurs possibles de b_1 et c_1, on trouve que le deuxième membre vaut : $9/16\ (11 + 3\sigma_4)$.

- Termes rectangles $f_i^* f_{i'}$, $\alpha = \frac{\pi}{2}$

$$b_i^* b_{i'} + c_i^* c_{i'} + \text{compl. conjugué} = -\frac{3}{8}\left\{2 + \left[1 - \frac{3}{2}(x + y)^2\right]\left[1 - \frac{3}{2}(x - y)^2\right]\right\} \tag{23}$$

La somme sur tous les termes est : $-\ 9/32\ (1 + 9\sigma_4)$

- Termes rectangles $f_i^* f_j$: $\sigma = \pi/3$

$$b_i^* b_j + c_i^* c_j + \text{compl. conj.} = \frac{3}{8}\left\{-\frac{1}{2} - \left[1 - \frac{3}{2}(x + y)^2\right]\left[1 - \frac{3}{2}(x + z)^2\right]\right\}$$

La somme de tous les termes est : $-\ 9/16\ (5 - 3\sigma_4)$

La fonction de corrélation intramoléculaire correspondant aux interactions entre fluors voisins est ainsi :

$$g_2''(t) = \left[\frac{3}{16}(5 - 3\sigma_4)\, e^{-3t/2\tau} + \frac{9}{8}(1 + \sigma_4)\, e^{-t/\tau}\right] \frac{\gamma^4\hbar^2}{r_o^6} \tag{25}$$

Puisque $\sigma_4 = x^4 + y^4 + z^4$, la fonction de corrélation dépend de l'orientation du champ magnétique extérieur par rapport au cristal ; en moyenne sur toutes les directions, $\sigma_4 = 3/5$, et la fonction de corrélation intramoléculaire totale devient :

(26) $$g_2(t) = g_2'(t) + g_2''(t) = \left(\frac{207}{320}\, e^{-3t/2\tau} + \frac{9}{5}\, e^{-t/\tau}\right) \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_o^6}$$

3/ Termes intermoléculaires (formule 15')

Les f_i de la formule (15') sont les b_i et c_i.

En moyenne sur toutes les orientations présentes dans la poudre, on a :

(27) $$\langle b^* b\rangle = \left\langle \frac{9}{4} \sin^2\theta \cos^2\theta \right\rangle = \frac{3}{10}$$

$$\langle c^* c\rangle = \left\langle \frac{9}{16} \sin^4\theta \right\rangle = \frac{3}{10}$$

La fonction de corrélation des termes intermoléculaires ne dépend donc, en moyenne sur les cristallites de la poudre, que des r_{ij}^{-6}, et

(28) $$g_3(t) = \sum_j \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10} \left(\frac{1}{r_{ij}^6} - \left\langle \frac{1}{r_{ij}^6} \right\rangle\right) e^{-36t/35\tau}$$

$\langle r_{ij}^{-6}\rangle$ est la moyenne de r_{ij}^{-6} au cours du mouvement des atomes de fluor i et j. $g_3(t)$ peut se relier facilement à la diminution du second moment de la raie d'absorption par le mouvement : la formule de Van Vleck appliquée à des spins 1/2 donne en effet :

(29) $$M_2 = \frac{9}{20} \sum_i \frac{1}{r_i^6}\, \gamma^4 \hbar^2$$

La fonction $g_3(t)$ s'écrit donc simplement

(30) $$g_3(t) = \frac{2}{3} (M_2' - m_2)\, e^{-36t/35\tau}$$

M_2' est la contribution intermoléculaire au second moment dipolaire de la raie du réseau rigide (dans l'hypothèse où tous les spins sont identiques). Les seconds moments M_2 et m_2 peuvent soit se déduire des raies d'absorption, soit se calculer par la formule de Van Vleck.

Le second moment total de la raie des fluors en l'absence de mouvement est :

(31) $$M_2 = \frac{9}{20}\, \gamma^4 \hbar^2 \sum_j \frac{1}{r_{ij}^6} = 1{,}249\ 10^{-2}\, \gamma^4 \hbar^2\ 10^{48}\ \text{sec}^{-2}$$

$$= 4{,}84\ \text{gauss}^2.$$

La contribution intermoléculaire à ce second moment se calcule facilement :

(32) $$\sum_j \frac{1}{r_{ij}^6} = \frac{4}{r_o^6} + \frac{1}{8\, r_o^6} = \frac{33}{8\, r_o^6}$$

On en déduit :

(33) $$M_2' = 4{,}84 - \frac{9}{20} \gamma^2 \hbar^2 \frac{33}{8\, r_o^6} = 2{,}49\ \text{gauss}^2$$

D'autre part, m_2 est le second moment de la raie d'absorption unique obtenue à haute température, pour UF_6 par exemple, on mesure $m_2 = 2{,}40$ gauss², si bien que $M_2' - m_2 = 0{,}1$ gauss² .

(34) $$g_3(t) = \frac{2\gamma^3}{30}\, e^{-36/35\tau} \quad \text{exprimés en sec}^{-2}.$$

4/ Valeurs de α et ω_D^2 .

(35) $$\frac{1}{T_1}\Big|_a = \int_o^\infty g_1(t) \cos \omega t \, dt$$

La fonction $g_1(t)$ calculée donne :

(36) $$\frac{1}{T_1}\Big|_a = \frac{2}{5} \frac{2\tau}{9 + 4\omega^2\tau^2} a^2 \omega^2$$

D'où pour $\omega\tau \gg 1$:

(37) $$\frac{1}{T_1}\Big|_a = \frac{2\alpha a^2}{\tau} \quad \text{avec} \quad \alpha = 0,1$$

On a de même :

(38) $$\frac{1}{T_1}\Big|_d = \int_o^\infty [g_2(t) + g_3(t)] \cos \omega t \, dt$$

$$= \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_o^6} \left[\frac{207}{320} \frac{6\tau}{9 + 4\omega^2\tau^2} + \frac{9}{5} \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right] + \frac{2\gamma^2}{30} \frac{(35/36)\tau}{1 + (35/36)^2 \omega^2\tau^2}$$

soit pour $\omega\tau \gg 1$

(39) $$\frac{1}{T_1}\Big|_d = \frac{1}{\omega^2\tau} \left[\frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_o^6} \frac{9}{5} \frac{197}{128} + \frac{2}{30} \frac{36}{35} \gamma^2 \right] = \frac{2\omega_D^2}{\omega^2\tau}$$

avec

$$\omega_D^2 \simeq \frac{1\,773}{1\,280} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r_o^6}$$

RÉFÉRENCES

[1] B. WEINSTOCK - Record Chem. Progr. 23, 23 (1962) ou C. EN. 21 Septembre 1964

[2] H. CLAASSEN, B. WEINSTOCK et G. MALM - J. Chem. Phys. 25, 426 (1956)

J. BIGELEISEN, M. COEPPERTMAYER, P.C. STEVENSON et J. TURKEVICH - J. Chem. Phys. 16, 442 (1948)

T.G. BURKE, D.F. SMITH et A.H. NIELSEN - J. Chem. Phys. 20, 447 (1952)

[3] R. BOUGON - Thèse de 3ème Cycle, Rapport CEA - R - 3235 (1967)

[4] F.G. BRICKWEDDE, H.J. HOGE et R.B. SCOTT - J. Chem. Phys. 16, 420 (1948)

D.W. OSBORNE, F. SCHREINER, J.G. MALM, H. SELIG et L. ROCHESTER - J. Chem. Phys. 44, 2802 (1966)

[5] S.H. BAUER - J. Chem. Phys. 18, 29 (1948)

R. GLAUBER et V. SCHOMAKER - Phys. Rev. 89, 667 (1953)

[6] J. L. HOARD et J.D. STROUPE - "Chemistry of Uranium" pp. 325-350, rapport TID-5290

[7] J. KATZ et E. RABINOWITCH - The Chemistry of Uranium (Dover 1961)

[8] S. SIEGEL et D.A. NORTHROP - Inorg. Chem. 5, 2187 (1966)

[9] P.A. AGRON, C.K. JOHNSON et H.A. LEVY - Inorg. Nucl. Chem. Letters (1965), 1,4, 145-8

[10] J. MICHEL et P. RIGNY - à publier

[11] P. RIGNY - Thèse de 3ème Cycle. Rapport CEA - R - 2827 (1965). Exchange reaction (AIEA, Vienne 1965), p. 399

[12] R. BLINC, V. MARINKOVIC V., E. PIRKMAJER et I. ZUPANCIC - J. Chem. Phys. 38, 2474 (1963)

R. BLINC, E. PIRKMAJER, I. ZUPANCIC et J. SLIVNIK - J. Chem. Phys. 45, 1488 (1966)

[13] R. BOUGON et P. RIGNY - C.R. Acad. Sci. 263 C, 1321 (1966)

[14] R. BOUGON - Communication privée

[15] B. WEINSTOCK - J. Phys. Chem. Solids 18, 86 (1961)

[16] P. RIGNY et A. DEMORTIER - C.R. Acad. Sci. 263 B, 1408 (1966)

[17] P. HENKEL et W. KLEMM - Z. Anorg. Allgem. Chemie 222, 70 (1935)

[18] A. ABRAGAM - Principles of Nuclear Magnetism. The Clarendon Press Oxford (1961)

C.P. SLICHTER - Introduction to Magnetic Resonance, Harper et Row New-York (1963)

[19] HAHN E. - Phys. Rev. 80, 580 (1950)

[20] H.Y. CARR et E.M. PURCELL - Phys. Rev. 94, 630 (1954)

[21] W.G. CLARK - Rev. Sci. Instrum. 35, 316 (1964)

P. MANSFIED et J.G. POWLES - J. Sci. Instrum. 40, 232 (1963)

[22] H.S. GUTOWSKY, K. KISTIATOWSKY, G.E. PAKE et E.M. PURCELL - J. Chem. Phys. 17, 972 (1949)

H.S. GUTOWSKY et G.E. PAKE - J. Chem. Phys. 18, 162 (1950)

H.S. GUTOWSKY, G.E. PAKE et R. BERSOHN - J. Chem. Phys. 22, 643 (1954)

G.R. MILLER et H.S. GUTOWSKY - J. Chem. Phys. 39, 1983 (1963)

[23] H.S. GUTOWSKY et C.H. HOLM - J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956)

[24] R. BLINC, E. PIRKMAJER, I. ZUPANCIC et P. RIGNY - J. Chem. Phys. 45, 1488 (1965)

[25] P.S. HUBBARD - J. Chem. Phys. 109, 1153 (1958)

[26] H. SHIMIZU - J. Chem. Phys. 40, 3357 (1964)

E.L. MACKOR et C. MAC LEAN - J. Chem. Phys. 44, 64 (1966)

[27] A. J. DIANOUX et P. RIGNY - Journ. Phys. 29, 791 (1968)

[28] A.G. REDFIELD - Phys. Rev. 98, 1787 (1955)

[29] Un exposé, garni de références, a été fait par L.C. HEBEL, dans Solid State Physics (ed. SEITZ et TURNBULL) Vol. 15 (1963) sur la température de spins. Voir aussi :

I. SOLOMON et J. EZRATTY - Phys. Rev. 127, 78 (1962)

C.P. SLICHTER et D.C. AILION - Phys. Rev. 135, A 1099 (1964)

B.C. JOHNSON et W.I. GOLDBURG - Phys. Rev. 145, 380 (1966)

[30] D.C. AILION et C.P. SLICHTER - Phys. Rev. 137, A 235 (1965)

D.C. LOOK, I.J. LOWE et J.A. NORTHBY - J. Chem. Phys. 44, 3441 (1966)

[31] P. RIGNY - C.R. Acad. Sci. 265B, 1058 (1967)

[32] M. GOLDMAN - Journ. Phys. 25, 843 (1964)

[33] P. RIGNY et J. VIRLET - J. Chem. Phys. 47, 4645 (1967)

[34] P.S. HUBBARD - Phys. Rev. 131, 1155 (1963)

[35] N.F. RAMSEY - Phys. Rev. 78, 699 (1950)

M. KARPLUS et T.P. DAS - J. Chem. Phys. 34, 1683 (1961)

[36] G.C. WICK - Phys. Rev. 73, 51 (1948)

[37] W.H. FLYGARE - J. Chem. Phys. 41, 793 (1964)

[38] J.H. RUGHEIMER et P.S. HUBBARD - J. Chem. Phys. 39, 552 (1963)

W.R. HACKLEMAN et P.S. HUBBARD - J. Chem. Phys. 39, 2688 (1963)

[39] J.A. PRYDE - The Liquid State, Hutchinson University Library, London 1966

[40] A. EINSTEIN - Investigations on the Theory of the Brownian Movement (Dover 1956)

[41] M.H. COHEN et D. TURNBULL - J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)

[42] A.J. MATHESON - J. Chem. Phys. 44, 695 (1966)

D.B. DAVIES et A.J. MATHESON - Transac. Farady Soc. 63, 596 (1967)

[43] R. de WITT - Rapport G.A.T. 280 (1960)

[44] H. MORI - Progr. Theor. Phys. Japan 83, 423 (1965)

R. KUBO - Rept. Progr. Phys. Vol. I, p. 255 (1966)

[45] S.O. RICE -dans "Selected Papers on Noise and Stochastic Processes" ed. N. Wax (Dover 1954)

[46] W.A. STEELE - J. Chem. Phys. 38, 2404 (1963)

[47] VAN VLECK J.H. - Phys. Rev. 74, 1168 (1948)

Manuscrit reçu le 17.1.68.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :
Orsay, le 7 Novembre 1967
Le Doyen la Faculté des Sciences d'Orsay,
J. BERGERARD

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Publications scientifiques et littéraires
TYPO - OFFSET
05 - GAP - Téléphone 14-23 14-24
Dépot légal : n° 134 1969